



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES



3 3433 06633755 5







Arbeitsmethoden
für
Organisch-Chemische Laboratorien.

Zweite Auflage.

•

Arbeitsmethoden
für
Organisch-Chemische
Laboratorien

Ein Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten

Von

Dr. ~~Lassar~~-Cohn

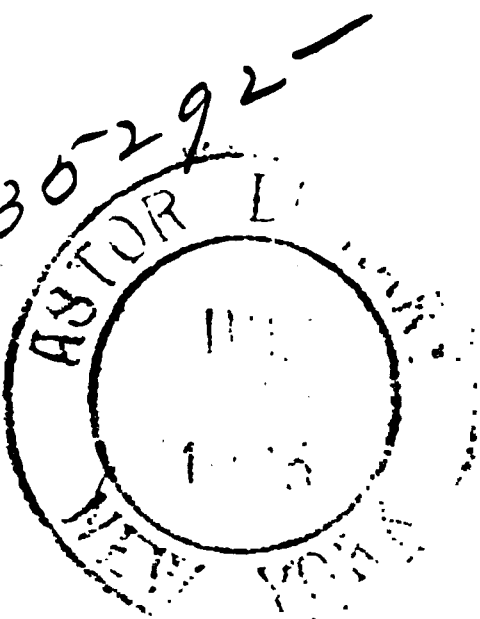
Privatdocent für Chemie an der Universität Königsberg.

Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 42 Figuren im Text.

Hamburg und Leipzig
Verlag von Leopold Voss

1898

Alle Rechte vorbehalten.

**Druck der Verlagsanstalt und Druckerei Actien-Gesellschaft
(vormals J. F. Richter) in Hamburg.**

Vorrede zur ersten Auflage.

Während es nicht schwer ist, für präparatives Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie die nötige Anleitung und die geeignetsten Vorschriften, infolge der meist einfachen Operationen, selbst in kleineren Handbüchern zu finden, sieht man im Gegensatz dazu in den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie die praktische Seite des Arbeitens recht stiefmütterlich behandelt; ja der Unbefangene muß aus vielen derselben den Eindruck gewinnen, als ob der praktischen Ausführung der in den kompliziertesten Gleichungen angegebenen Umsetzungen meistens gar keine Schwierigkeiten entgegenstehen, die Ausbeuten an den nach der Gleichung zu erwartenden Körpern den sich theoretisch berechnenden gleichkommen.

Es kann in der Theorie kaum etwas Einfacheres geben, als die Darstellung von Estern — Säure und Alkohol geben unter Wasseraustritt einen Ester —, wer aber in der Praxis einen solchen darzustellen versucht, eine so einfache Umsetzung im Laboratorium ausführen will, findet sehr bald, daß nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen es zu erreichen ist, daß die Umsetzung zwischen diesen Körpern möglichst quantitativ in der von ihm gewünschten Weise verlaufe.

Dafs die organische Chemie die Aufgabe hat, ebenso gut möglichst quantitativ zu arbeiten, wie die anorganische, ist eine allseitig anerkannte Forderung, und dafs es in vielen Fällen zu erreichen ist, beweisen die häufig fast quantitative Ausbeute liefernden Verfahren, nach welchen im grofsen organische Körper dargestellt werden.

Kann eine Reaktion in mehreren Richtungen zugleich verlaufen, z. B. gleichzeitig isomere Körper liefern, wie bei Verbindungen, deren Konstitution auf ringförmig gebundene Atomgruppen und Atome zurückgeführt wird, so ist natürlich die Summe dieser Isomeren als Ausbeute zu betrachten. Aber wie häufig kommt es vor, dafs Substanzen, von denen statt der theoretischen Menge nur wenige Prozente erhalten werden, ohne dafs bekannt geworden ist, wo vielleicht 90% des Ausgangsmaterials geblieben sind, als das eigentliche Ergebnis der betreffenden Reaktion angesehen werden.

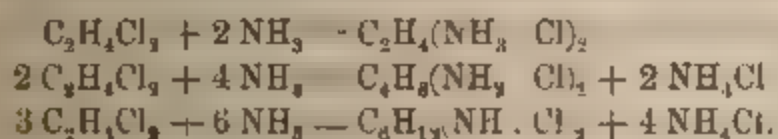
Es wird auch sehr oft gegen den Grundsatz verstossen, die Körper womöglich in molekular berechneten Mengen aufeinanderwirken zu lassen, um Nebenreaktionen möglichst auszuschliessen. Wie alle Regeln hat aber auch diese ihre Ausnahmen, namentlich, wenn man sie in dem engen Sinne auffassen will, die molekularen Verhältnisse nicht über 1 : 1 bis etwa 1 : 4 berücksichtigen zu wollen. Wie sehr eine andere Auffassung eines Vorganges auf die schliessliche Ausbeute an der gesuchten Verbindung von Einflufs sein kann, möge folgendes Beispiel beweisen.

HOFMANN¹ hatte konstatiert, dafs bei Einwirkung eines Überschusses von weingeistigem Ammoniak auf Äthylenchlorid, salzsaures Äthylendiamin allerdings nur

¹ B. 4. 667

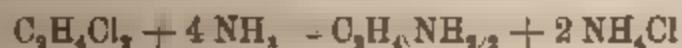
in einer Ausbeute von etwa 5% neben komplizierter zusammengesetzten Basen erhalten wird, wenn die Einwirkung bei einer Temperatur von 100—120° vor sich geht.

KRAUT¹ fand bei Wiederaufnahme der Versuche ebenfalls, daß bei Einwirkung von 2½ bis 3 Mol. Ammoniak auf Äthylenchlorid sich nur untergeordnete Mengen von Äthylendiaminsalz bilden, während die Menge des gleichzeitig gebildeten Salmiaks bis 73% stieg. Nun kann nach ihm die Umsetzung nach folgenden 3 Gleichungen zwischen den Ausgangsmaterialien verlaufen:



Da nun die Darstellung des salzsauren Äthylendiamins ohne Bildung von Salmiak verläuft, die des Diäthylendiamin- und Triäthylendiaminsalzes aber die Entstehung von 54,04 oder 72,05% vom Äthylenchlorid an Salmiak bedingt, ist offenbar unter den angegebenen Umständen das anfänglich gebildete Äthylendiamin wenigstens größtenteils weiter verändert worden.

Außerdem hatte KRAUT noch beobachtet, daß das aus Äthylenchlorid und 3 Mol. Ammoniak bei Gegenwart von Weingeist erzeugte Produkt nach dem Erkalten freie Äthylenbasen enthält, indem der Prozeß teilweise nach der Gleichung



verläuft. Der so gebildete Salmiak bleibt aber nur soweit erhalten, wie die Gegenwart des Weingeistes sein Auskrystallisieren bewirkt, im anderen Falle, also bei Anwendung von wässrigem Ammoniak, tritt bei Abdampfen seine Salzsäure wieder an die im Vergleich zum Ammoniak

¹ Ann. 212. 251.

weniger flüchtige Äthylenbase. Es giebt also eine erste Periode der Reaktion von Ammoniak auf Äthylenchlorid, in welcher freies Äthylendiamin und freies Ammoniak nebeneinander vorhanden sind. Indem sie gleichzeitig auf noch unverändertes Äthylenchlorid wirken, wird einerseits Äthylendiamin, andererseits Diäthylendiamin erzeugt. Je grösser die Anzahl der Ammoniakmoleküle während der ganzen Reaktion ist, um so vorwiegender wird Äthylendiamin erhalten werden, um so mehr wird die Bildung der komplizierteren Basen zurücktreten.

KRAUT verwendete deshalb auf 1 Mol. Äthylenchlorid etwa 18 Mol. wässriges Ammoniak von 33% Ammoniakgehalt, welche Mischung er 5 Stunden im Einschussrohr auf 115°—120° erhitzte, und erhielt so 127,6% vom Gewicht des Äthylenchlorids an salzsaurem Äthylendiamin gleich 95% der theoretisch möglichen Ausbeute.

In neuerer Zeit sind einige spezielle Werke erschienen, welche eine Zusammenstellung aller der Methoden bringen, nach denen bestimmte Körperklassen gewonnen werden können. Aber auch sie begnügen sich grösstentheils mit der Angabe der Umsetzungsgleichungen. Bei den zahlreichen Litteraturangaben, die sie enthalten, ist es allerdings für denjenigen, dem eine grössere Bibliothek zur Verfügung steht, nicht schwer, sich an Ort und Stelle darüber zu informieren, wie in dem betreffenden Falle zu verfahren ist. Im vorliegenden Werke sollen dagegen im speziellen Teile ohne Rücksicht auf die zur Verwendung kommenden Substanzen einmal diejenigen Verfahren im Zusammenhang dargelegt werden, nach denen man die Reaktionen allgemeiner Art, wie das Sublimieren, Nitrieren, Reduzieren, Sulfonieren an Körpern irgendwelcher Art ausführen kann.

Es wird — teilweise an Beispielen, die für den Zweck nicht zu entbehren sind — gezeigt werden, wie der eine oder der andere die Schwierigkeiten eines Spezialfalles überwunden hat. Natürlich ist es nicht möglich, alle angewandten Verfahren wiederzugeben, eine gewisse Auswahl ist aus leicht verständlichen Gründen nötig, und sind im folgenden die Methoden der deutschen und ausländischen Litteratur, soweit mir dieselbe zugänglich und verständlich war, zusammengestellt.

Unerschöpflich, wie das Gebiet der Chemie selbst, ist auch die Art und Weise, nach welcher man arbeiten kann, und es ist durchaus unmöglich, das Thema ganz erschöpfend zu behandeln, bringt ja jeder Tag neue Verfahren. Doch soll für diejenigen, die nicht Gelegenheit gehabt haben oder haben, ausführlichere Litteraturstudien zu machen, zusammengestellt werden, was sich zur Zeit etwa in ihr an zerstreut und regellos aufgespeicherten Schätzen der Erfahrung für praktische Ausführung von Arbeiten aus dem Gebiete der organischen Chemie findet. Mancher, der z. B. mit Zinn und Salzsäure und ähnlichem alle seine Reduktionen durchzuführen sucht, wird vielleicht im folgenden öfters eine für seine Zwecke geeignetere Methode finden, oder auf sie durch ein in einem ähnlichen Falle angewendetes Verfahren hingeleitet werden. Wirkt das Buch anregend und trägt dazu bei, den Fachgenossen das Arbeiten zu erleichtern, so ist der Zweck desselben erreicht.

Königsberg i./Pr., im Mai 1890.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die günstige Aufnahme, welche der ersten Auflage der Arbeitsmethoden zu teil geworden ist, war ein erfreulicher Ansporn, an ihrer möglichst Vervollkommnung — unter Vermeidung alles überflüssigen — weiter zu arbeiten

Neu hinzugekommen ist nur der Abschnitt „Diazotieren“, dessen Einschaltung mir von vielen Seiten als sehr wünschenswert bezeichnet worden ist.

Eine französische Ausgabe der ersten Auflage ist inzwischen bei Baudry & Co. zu Paris erschienen. Zur Herausgabe der zweiten Auflage in englischer Sprache hat sich Herr Prof. A. SMITH (Wabash Colleg Crawfordsville U. S.) gütigst erboten, und wird sie demnächst bei Macmillan & Co. in London erscheinen.

Königsberg i./Pr., im Juni 1893.

Inhaltsübersicht.

Allgemeiner Teil.	Seite
Ausschütteln	1
Bäder	11
Destillation	13
Einschlußröhren	43
Entfärbung von Flüssigkeiten	53
Filtrieren	56
Krystallisation	59
Molekulargewichtsbestimmungen	83
Schmelzpunktsbestimmungen	117
Sublimation	121
Trocknen fester Körper und Entwässern von Flüssigkeiten	125
Spezieller Teil.	
Bromieren	136
Chlorieren	160
Jodieren	198
Fluorieren	217
Darstellung von Salzen	220
Diazotieren	247
Estergewinnung	256
Kaliumhydroxyd-(Natriumhydroxyd)-Schmelzen	271
Kondensation	278
Nitrieren	326
Oxydation	351
Reduktion	409
Sulfonieren	466
Verseifen	484
 Einiges über Elementaranalyse, sowie Erkennung und Bestimmung des Stickstoffs, der Halogene und des Schwefels in organischen Körpern	 494
 Sachregister	 517

Titelabkürzungen.

A. Pth. = Archiv f. experimentelle Pathologie u. Pharmakologie.

Am. Ch. = American Chem. Journal.

Ann. = Annalen d. Chemie und Pharmacie.

Ann. Ch. Ph. = Annales de Chimie et de Physique.

Ar. = Archiv der Pharmacie.

B. = Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch.

B. Par. = Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris.

C. = Chemisches Centralblatt.

Ch. N. = Chemical News.

Ch. Z. = Chemiker-Zeitung.

Cr. = Comptes rendus de l'Académ. des sciences (Paris).

D = Dinglers polytechnisches Journal.

D. R.-P. = Deutsches Reichs-Patent.

J. B. = Jahresberichte ü. d. Fortschr. d. Chem.

J. Ch. = Journal of the Chemical Society.

J. pr. Ch. = Journal f. prakt. Chem.

M. Ch. = Monatshefte f. Chem. Wien.

P. Ar. = Pflügers Archiv f. d. ges. Physiologie.

Z. = Zeitschr. f. physiolog. Chemie.

Z. A. = Zeitschr. f. analyt. Chem.

Z. B. = Zeitschr. f. Biologie.

Z. Ch. = Zeitschr. f. Chemie.

Z. P. = Zeitschr. f. physik. Chem.

Allgemeiner Teil.

Ausschütteln.

Das Ausschütteln bezweckt Substanzen, welche in einer Flüssigkeit gelöst oder suspendiert sind, aus dieser in eine zweite mit der ersten nicht mischbare Flüssigkeit durch Durchschütteln überzuführen.

Als Apparat für Ausschüttelungen und Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten dient im allgemeinen der Scheidetrichter.

SCHIFF¹ empfiehlt, anstatt seiner Cylinder mit Hahn und Stopfen von 400 mm Länge und 60 resp. 30 mm Durchmesser zu nehmen, in denen man eine große Anzahl chemischer Operationen neben dem Ausschütteln ausführen, auch das Verhältnis zwischen der zu extrahierenden Flüssigkeit und dem Extraktionsmittel genau beurteilen kann.

Für das Durchschütteln sind jetzt auch Laboratoriumsturbinen konstruiert.

Als Flüssigkeiten werden zum Ausschütteln benutzt: **Äther, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Essigester, Petroläther, Phenol, Schwefelkohlenstoff, Toluol.**

Von der verschiedenen Löslichkeit des betreffenden Körpers in der auszuschüttelnden Flüssigkeit, welche fast stets eine wässrige Lösung ist, und von dem Extraktions-

¹ Ann. 261. 255.

material hängt es ab, wievielmals das Ausschütteln wiederholen ist. So extrahierte HERB¹ die angesäuerte Lösung einer Tetrahydroterephthalsäure dreißigmal mit Äther. Im allgemeinen wird man gut thun, sich durch Verdunsten einer Probe des zuletzt Ausgeschüttelten zu überzeugen, ob noch lohnende Mengen aufgenommen werden.

Lassen sich Körper wässerigen Lösungen nach diesem Verfahren nur schwer entziehen, so kann es vorteilhaft sein, die Flüssigkeit vor dem Ausschütteln möglichst zu verdampfen.

Der vielverwendete Äther löst sich übrigens selbst in 10 Teilen Wasser, während z. B. ein Teil Schwefelkohlenstoff 492 Teile davon für seine Lösung beansprucht. Diese Zahlen haben für unseren Zweck nur einen approximativen Wert, da ja nicht Wasser, sondern Salzlösungen ausgeschüttelt werden, und die Löslichkeit letzteren eine jedenfalls abweichende ist.

Ist die auszuschüttelnde Flüssigkeit von dicklicher Beschaffenheit, oder schwimmen feste Teile in ihr, welche den Ablaufhahn zu verstopfen drohen, so schüttelt man die zu verarbeitenden Flüssigkeiten lieber in einer stannwandigen Flasche durcheinander, gießt nach dem Absetzen das Klare ab und bringt erst zuletzt das Ganze in den Scheidetrichter. Wird durch das Schütteln die Flüssigkeit emulsionsartig, so daß sie sich nicht wieder in zwei Schichten trennen will, so kann man dies oft erreichen, wenn man entweder mehr Lösungsmittel oder mehr Wasser zugiebt, je nachdem die Probe entscheidet. In den Fällen, in welchen Äther die Emulsion veranlaßt, hilft oft die Zugabe von Alkohol, nach welcher das Gemisch von Alkohol und Äther sehr bald klar oben aufschwimmt, wie denn überhaupt alkoholhaltiger Äther öfters dem alkoholfreien bei Extraktionen vorzuziehen ist.

Nach SCHRÖDER² erleichtert beim Ausschütteln mit Essigester die Zugabe von Kochsalz zur wässerigen

¹ Ann 258 46. — ² Z. 7. 162. — ³ Z. 3. 325.

Lösung die Trennung der Schichten, andere empfehlen für den Zweck Chlorcalcium.

Es giebt jedoch Flüssigkeiten, die sich auf keine Art ausschütteln lassen; so erstarren z. B. schwach angesäuerte Kaninchenurine beim Schütteln mit Äther öfters geradezu zu einer Gallerte¹, und da sich überhaupt nur selten Harn direkt auf diesem Wege extrahieren lassen, hat sich, soweit es sich um die Gewinnung von in Äther etc. löslichen Substanzen aus ihnen handelt, und das pflegt ja bei fast allen Fütterungsversuchen mit Arzneimitteln oder Chemikalien der Fall zu sein, hinsichtlich ihrer Verarbeitung die stets von neuem mit verschwindenden Ausnahmen als vorzüglich bewährte Praxis herausgebildet, jeden zu untersuchenden Harn auf dem Wasserbade zur Trockne zu dampfen und den so erhaltenen Rückstand mit reichlichen Mengen kochenden Alkohols mehrmals zu extrahieren. Die Gesamtmenge des Alkohols betrage etwa das 1½fache Volumen vom verarbeiteten Urin. Das Ungelöste besteht dann größtenteils aus anorganischen Salzen. Der alkoholische in ein Becherglas gegossene Extrakt klärt sich unter Absetzung von Verunreinigungen, resp. entsprechend der Tierspecies und ihrer Ernährung, von etwas Harnstoff im Laufe von 24 Stunden so weit, daß er sich leicht filtrieren läßt, ja der von Kaninchen stammende setzt seine harzigen Bestandteile so fest an den Wänden des Gefäßes ab, daß die rötlich gefärbte Lösung ohne weiteres von diesen völlig klar abgegossen werden kann. Die so erhaltene Flüssigkeit wird möglichst weit eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgerührt und nunmehr dieses wässerige Magma als solches, oder nach dem Ansäuern, resp. nach Zugabe von Alkali,

¹ Merkwürdigerweise ist Äther andererseits im stande, manche wässerige Emulsion aufzuheben; so teilen KRÄMER und SPILKER (B. 24. 2788) mit, daß beim Auswaschen synthetisch gewonnener Schmieröle mit Wasser, ganz wie bei Schmierölen überhaupt, sich leicht Emulsionen bilden, die sich selbst nach tagelanger Ruhe in kauer Wärme nicht trennen, aber durch Zusatz von Äther überwunden werden.

auch wohl in jedem dieser drei Zustände, mit Äther, Essigester, Amylalkohol u. s. w. ausgeschüttelt, ohne daß jetzt Emulsionsbildung zu befürchten wäre.

Man kann natürlich außer nach dieser zumeist zu den Ziele führenden Methode auch noch auf ganz anderen, von dem betreffenden Experimentator vorgezogenen Wegen, bei der Verarbeitung von Urinen vorgehen. So konstatierte SCHMIEDEBERG und HIS¹ z. B. den Übergang von Pyridin C_5H_5N in Methylpyridylammoniumhydroxyd $C_5H_5N < \begin{smallmatrix} OH \\ | \\ CH_3 \end{smallmatrix}$

— eine der merkwürdigsten im Tierkörper beobachteten Synthesen — so, daß sie den betreffenden Harn mit Bleiessig und Ammoniak ausfällten und filtrierten. Aus dem Filtrat entfernten sie den Überschuss des Bleis durch Schwefelsäure, worauf Kaliumquecksilberjodidlösung einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag hervorrief, der sich als das Doppelsalz der erwähnten Base erwies.

Hat man wässrige Lösungen, welche säurehaltig (Salzsäure, Essigsäure) waren, ausgeschüttelt, und ist die Extraktionsflüssigkeit sauer — sie darf diese Reaktion aber natürlich nicht der auszuschüttelnden organischen Verbindung verdanken —, so giebt man in diese Kaliumhydroxyd oder vorsichtiger Natrium- oder Kaliumkarbonat bezw. Calciumkarbonat.² Sind in den Äther organische Säuren übergegangen, so entfernt man die neben diesen vorhandene Salzsäure resp. Essigsäure so, daß man die ätherische Lösung mit viel Wasser durchschüttelt. Die nimmt dann die Salz-³ resp. Essigsäure⁴ fort. Schüttelt man jetzt mit verdünnter Natriumkarbonatlösung z. B., so erhält man eine wässrige Lösung des gesuchten organischen Natriumsalzes, frei von Natriumchlorid oder Acetat. Weils richtiger wird es aber sein, sich zum Ansäuern der ursprünglichen Lösung der Weinsäure und ähnlicher Säuren zu bedienen, die überhaupt nicht mit in den Äther übergehen.

Vertragen ätherische etc. Ausschüttelungen nicht die Abdestillieren des Äthers, was bei Alkaloiden vorkommt

¹ *A. Pfl.* 22, 255. — ² *B.* 25, 3651 — ³ *B.* 24, 2583.

⁴ *B.* 25, 950.

o entfernt man ihn durch einen starken Luftstrom, oder st auch das nicht zuträglich, so läßt man ihn im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin verdunsten.¹

Ist das in den Äther übergegangene Produkt mit den Ätherdämpfen sehr flüchtig, wie es z. B. BAMBERGER² beim Dekahydrochinolin fand, so destilliert man den Äther nicht direkt, sondern unter Benutzung eines HEMPEL'schen Glasperlenaufsatzes (siehe Destillation) ab.

SALKOWSKI³ fand, was auch noch mitgeteilt sein möge, daß Äther beim Ausschütteln Spuren von Natriumsalzen einzelner flüchtiger organischer Säuren aufnimmt.

Ein ganz ausgezeichnetes Ausschüttelungsmittel wäre der **Amylalkohol**, wenn er in reinem Zustande leicht zugänglich wäre. Der im Handel befindliche enthält aber Beimengungen, die bei der Extraktion sowohl saurer wie alkalischer Flüssigkeiten verharzen, welche Harze die Reindarstellung der in ihn übergegangenen Körper bedeutend erschweren können. Wie UDRANSKY⁴ in einer ausführlichen Untersuchung gezeigt hat, ist es hauptsächlich Furfurol, welches dem Alkohol diese unangenehme Eigenschaft erteilt, und dessen Entfernung ist nur so zu erreichen: Man führt den Alkohol in amylschwefelsaures Kalium über und reinigt dieses durch mehrfaches Umkrystallisieren. Zerlegt man dann das Salz durch fünfstündiges Erwärmen im Wasserbade mit zehnprozentiger Schwefelsäure, hebt hierauf den wieder in Freiheit gesetzten Amylalkohol ab, entsäuert ihn durch Schütteln mit Calciumkarbonat und treibt ihn mit Wasserdämpfen über, so kommt man nun zu einem Produkt, welches ohne jedwedes Bedenken zum Ausschütteln benutzt werden kann. Er dient bekanntlich viel zur Gewinnung von Alkaloiden, namentlich jenen geringen Mengen, um die es sich in Vergiftungsfällen zu handeln pflegt. USLAR und ERDMANN⁵ zeigten zuerst, daß die freien Pflanzenbasen in ihm, besonders wenn er im heißen Zustande zur Verwendung gelangt, meist sehr

¹ A. *Ph.* 26. 242. — ² B. 23. 1144. — ³ Z. 9. 493.

⁴ Z. 13. 248. — ⁵ *Ann.* 120. 121.

leicht löslich sind — da er erst bei 132° siedet, kann man eben auch heisse wässrige Lösungen mit ihm behandeln — und andererseits zeigten sie, daß diese Lösung selbst große Quantitäten Wasser, zumal wenn dieses alkalisch reagiert, nichts von dem Alkaloid abgibt. Da aber die salzsauren Alkaloide in Amylalkohol schwer löslich sind, können hernach die Pflanzenbasen schon durch einfaches Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser ihm leicht und vollständig wieder entzogen werden.

Läßt sich das in ihn Übergegangene nicht durch Durchschütteln mit saurem oder alkalischem Wasser erhalten, so destilliert man ihn zur Gewinnung der in ihm gelösten Substanz aus einem Öl- oder Metallbad ab. Diese Operation führt man auch wohl im Vacuum aus.¹

Wie BERNTHSEN² mittheilt, gewinnt man Methylenblau aus den Methylenblau-Mutterlaugen, indem man sie mit **Phenol** ausschüttelt. Aus der mit Alkohol und Äther versetzten Phenollösung fällt es dann als eine krystallinische Masse aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann.

Wie nicht anders zu erwarten, ist die Löslichkeit der einzelnen Stoffe im Ausschüttelmateriale außerordentlich verschieden; so löst sich 1 Teil Hippursäure bei 20—26 in 200—270 Theilen mit Wasser gesättigtem Äther, während er nur 16—22 Teile Essigesters bedarf. BUNGE und SCHMIEDEBERG haben gezeigt, daß man auf diesem Wege die Hippursäure von der Benzoesäure geradezu quantitativ trennen kann. Schüttelt man nämlich eine wässrige Lösung dieser beiden Säuren mit Petroläther aus, so geht in diesen wohl alle Benzoesäure, aber keine Spur Hippursäure über.³ Und vom Solanin ist festgestellt, daß es aus alkalischer Lösung nur in Amylalkohol übergeht, aber nicht von Äther, Benzol, Chloroform, Essigester oder Petroläther aufgenommen wird.

¹ B 24,513 — ² Ann. 251. 5 — ³ A. Ph. 6. 237.

⁴ Z. A. 21. 620.

NEUMANN¹ hat, um das Arbeiten mit dem Scheidetrichter zu umgehen, neuerdings zwei Apparate konstruiert, die die Extraktion kontinuierlich selbstthätig besorgen. Die Beschreibung des einen derselben sei hier wieder gegeben.

Auf dem Wasserbade bringt man im Kolben *B* den Äther z. B. zum Sieden. Der Ätherdampf geht durch die Röhre *c* nach dem Cylinder *D* in die zu extrahierende Flüssigkeit. Der entstandene Extrakt sammelt sich auf der wässerigen Lösung. Der verdunstende Äther wird im Rückflusskühler *E* verdichtet. Hat der mit dem Extraktivstoff beladene Äther die höchste Stelle des Rohres *f* erreicht, so wirkt dieses als Heber und fährt die ätherische Lösung in den Kolben zurück. Der Scheidetrichter *g* dient zum Zulassen der zu extrahierenden Flüssigkeit, und der Hahn *k* gestattet, die extraktfreie Flüssigkeit abzulassen.

Das Dichten von Korken, die Gefäße mit heißem Äther, Benzol etc. verschließen, ist bekanntlich sehr schwierig. NEUMANN² schlägt als Dichtung Chromgelatine vor, die, nachdem sie dem Licht ausgesetzt worden, in Wasser und den obengenannten Lösungsmitteln unlöslich ist. Man bestreiche die zu dichtenden Stellen des Apparates deshalb mit Hilfe eines

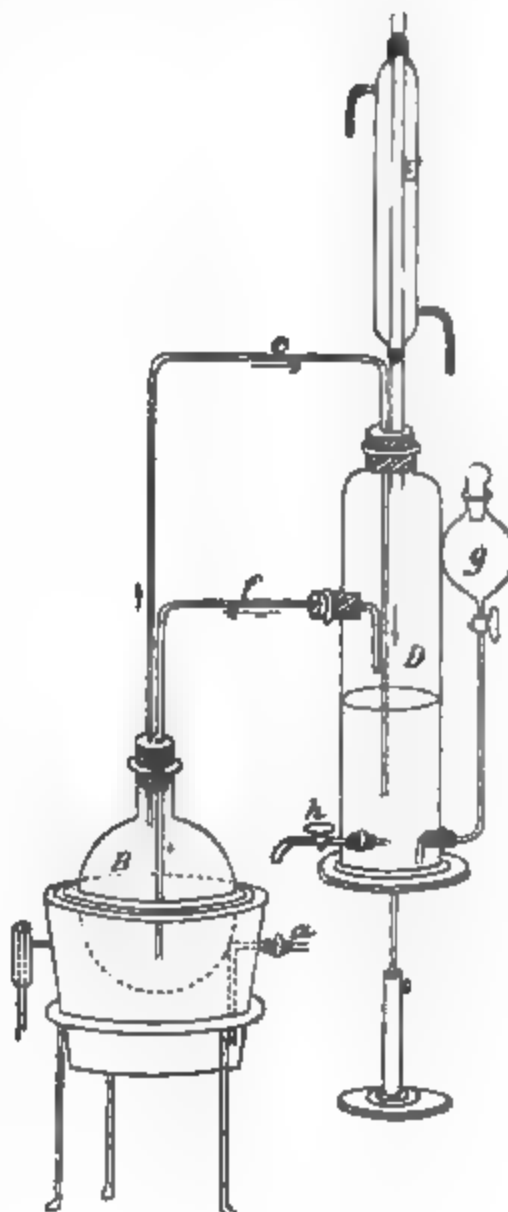


Fig. 1.

¹ B. 18. 3064. — ² B. 18. 3064.

Pinsels mit dieser Gelatine und setze sie zwei Tage lang dem Lichte aus. Solche Chromgelatine bereitet man durch Lösen von vier Teilen Gelatine in 52 Teilen kochenden Wassers, Filtrieren und Zusatz von einem Teil Ammoniumdichromat. Die hiermit gedichteten Stellen schließen absolut. Für kleinere Flüssigkeitsmengen kann auch der viel einfachere SCHWARTZsche Apparat dienen.

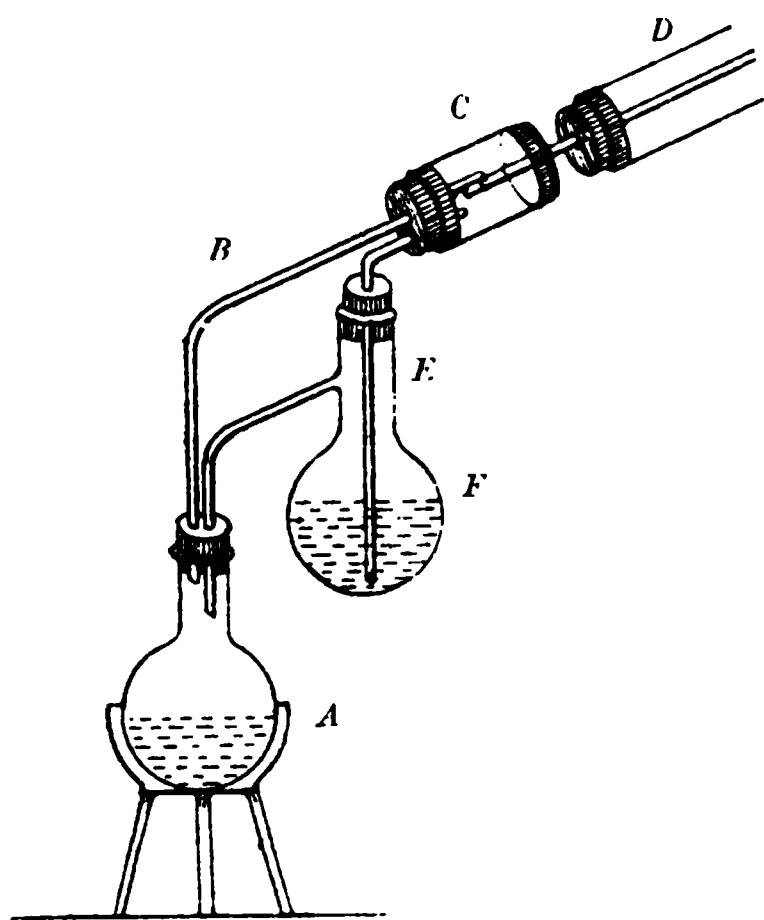


Fig. 2.

Im Kolben A wird der Äther z. B. zum Sieden gebracht, und geht dessen Dampf durch B nach dem Vorkühler C von besonderer, aus der Abbildung zu ersiehender Form, an den sich der eigentliche Kühler D anschließt. Aus dem Vorkühler C läuft der verdichtete Äther durch eine am Boden der zu extrahierenden Flüssigkeit ausmündende Röhre E in den Rundkolben F, dessenseitlich angeschmolzenes und passend gebogenes Rohr ihn wieder nach A zurückführt, worauf das Spiel

von neuem beginnt.

Die zum Ausschütteln und Umkrystallisieren dienenden Flüssigkeiten werden auch häufig als Lösungs- und Verdünnungsmittel verwendet, um Substanzen, die aufeinander reagieren sollen, in gelöstem Zustande zur Wirkung zu bringen. Man nehme als Verdünnungsmittel nicht gar zu niedrig siedende Körper. Geht eine Reaktion z. B. bei 80° am leichtesten vor sich, so ist die Verwendung des Benzols oder des Äthers jedenfalls vorzuziehen. Nicht passend gewählte Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel verhindern manche Reaktionen überhaupt.

HOFMANN und GEIGER, MARTIUS, sowie NIETZKY hatten das Amidoazoparatoluol vergebens aus Paratoluidin, welches in Alkohol gelöst war, darzustellen versucht, während NÖLTING und WITT,¹ indem sie die Umlagerung des Diazoamidoparatoluols in einer Lösung von geschmolzenem Paratoluidin vornahmen (für Diazoamidobenzol war schon früher Anilin angewandt worden), ohne jede Schwierigkeit den gesuchten Amidoazokörper erhielten.

PHENANTHREN giebt nach ZETTER² verschiedene Bromderivate, je nachdem die Einwirkung in Schwefelkohlenstoff- oder Ätherlösung statthat, und PINNER³ vermochte mehrfach gebromten Aldehyd nur nach Verdünnung des Ausgangsmaterials mit Essigester zu erhalten, während bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder Chlorkohlenstoff falsbare Produkte nicht zu erzielen waren.

RINNE beobachtete⁴ bei der Darstellung von Cyanallyl aus Jodallyl und Cyankalium, daß bei Anwendung von Äthylalkohol als Verdünnungsmittel eine Verbindung von Cyanallyl mit Alkohol $C_3H_5CN + C_2H_6O$ sich bildet, welche als solche bei 173—174° siedet. Als er Allylalkohol nahm, entstand $C_3H_5CN + 3 C_3H_6O$.

Außer den bereits erwähnten zu Ausschüttelzwecken benutzten Flüssigkeiten dienen natürlich noch viele andere als Verdünnungsmittel, so außerordentlich oft der **Eisessig**. Oder, aber weit seltener, z. B. das **Xylol**; so gab BISCHOFF⁵ zu 90 g Methylmalonsäureester 120 ccm Xylol, und erwärmte das Gemisch alsdann mit 11,5 g Natrium am Rückflusskühler, und das gleiche Verdünnungsmittel verwandte BRÜHL,⁶ nachdem die Einwirkung von Natrium auf mit Äther oder Toluol verdünntes Borneol sich als ungenügend erwiesen hatte. Auch verdünnte letzterer⁷ β -Methylamidokrotonsäureanilid mit Benzoessäureester, als es zwecks Benzoylierung mit Natronlauge und Benzoylchlorid durchgeschüttelt werden sollte.

¹ B. 17. 78. — ² B. 11. 169. — ³ Ann. 179. 68.

⁴ B. 6. 389. — ⁵ B. 24. 1046. — ⁶ B. 24. 3378

⁷ B. 25. 1873.

Während bei der Einwirkung von Chloralhydrat an Derivate des Anilins ganz ungenügende Ausbeuten erhalten werden, werden diese nahezu quantitativ, wenn man **Phenol** als Verdünnungsmittel für das Anhydrid anwendet. Löst man z. B.¹ 14 Teile Chloral (Anhydrid) in 9 Teilen Phenol und läßt in diese Lösung 12 Teile Dimethylanilin einfließen, so krystallisiert nach 24 Stunden das Dimethylparaamidophenyloxytrichloräthan in reichlicher Menge aus.² Auch Glycerin, Dimethylanilin, Naphtylamin sind für unseren Zweck empfohlen worden.

Eine ganz andere Art der Verdünnung ist die nicht mehr sehr beliebte Zugabe von **Sand, Talcum, Kochsalz**³ etc. zu Flüssigkeiten und festen Körpern.

HEUSLER⁴ teilt in der Beziehung mit, daß, nachdem er, um aromatische Diazoamidoverbindungen ohne Gefahr einer Explosion zersetzen zu können, anfangs trockenen Sand als Verdünnungsmittel angewandt hatte, er in **flüssigen Paraffin** ein weit bequemerer Mittel kennen gelernt habe. Übergießt man z. B. Diazoamidobenzol oder seine Homologen mit der acht- bis zehnfachen Gewichtsmenge dieses Materials, so löst sich beim Erwärmen die Diazoamidoverbindung auf, und bei weiterer Erhitzen findet eine durchaus ruhige Stickstoffentwicklung statt.

Zum Schluß mag noch erwähnt sein, daß manche feste Körper beim Zusammenbringen sich gegenseitig auch ohne Anwesenheit von Lösungsmitteln verflüssigen. Reibt man z. B. gleiche Teile Chloralhydrat und Kampfer oder Menthol zusammen, so erhält man ein dickflüssiges nicht mehr erstarrendes Liquidum.⁵

Häufig hat man **Lösungen anorganischer Salze** an **alkoholische Lösungen** wirken zu lassen. Man wähle, da wässrige Lösungen der ersteren meist zu schlechten Ausbeuten Veranlassung geben, womöglich solche Salze, die

¹ D. R. P. 61551. — ² D. R. P. 49844. — ³ B. 25, 3031.

⁴ Ann. 260, 228.

⁵ TAPPEINER, *Arzneimittellehre*. Leipzig 1890. S. 223.

in Alkohol leicht löslich sind; statt Brom- oder Jodkalium nehme man das in Alkohol leicht lösliche Brom- oder Jodnatrium. Für Sulfocyankalium bietet das in Alkohol sehr leicht lösliche von TSCHERNIAC¹ zuerst empfohlene Baryumsalz einen trefflichen Ersatz. Auch Chlorkupfer, Chlorblei und essigsäures Blei sind z. B. in Alkohol gut löslich, und GABRIEL² reinigte unreines Äthylmercaptophthalimid so, daß er zur heißen alkoholischen Lösung eine heiße alkoholische Lösung von Bleizucker, welche mit etwas Eisessig geklärt war, gab, worauf die unlösliche Mercaptan-Bleiverbindung ausfiel. Eine den erwähnten Salzen entsprechende Cyanverbindung zur Vertretung des Cyankaliums scheint nicht bekannt zu sein, vielleicht eignet sich das kaum untersuchte Cyancalcium dazu. Cyankalium löst sich übrigens in siedendem 60%igen Alkohol ziemlich reichlich; auch ein Gemisch von zwei Teilen Alkohol und einem Teil wässriger Blausäure ist als Lösungsmittel benutzt worden. Aus der konzentrierten wässrigen Lösung wird es jedoch bekanntlich durch Alkohol gefällt. Man verwende aber ausschließlich das sogenannte 100%ige Salz, da das dem LIEBIGschen Cyankalium beigemischte cyansaure Kalium Veranlassung zur Entstehung meist unliebsamer Nebenprodukte giebt.

Bäder.

Um Körper gleichmäßiger, als es über der freien Flamme möglich ist, zu erwärmen, bedient man sich der Bäder, und zwar benutzt man:

Wasserbäder, Kochsalzbäder, Salpeterbäder und Chlorcalciumbäder, welche letzteren auf die Dauer Kupfer stark angreifen. Gesättigte Kochsalzlösungen sieden nach GERLACH³ bei 108°, gesättigte Natriumnitratlösungen bei 120°, gesättigte Chlorcalciumlösungen nach LEGRAND⁴ bei 180°. Auch Glycerin-⁵ und Toluolbäder⁶ werden benutzt.

¹ B. 16. 348. — ² B. 24. 1112. — ³ Z. A. 26. 427.

⁴ Ann. 17. 34. — ⁵ Zeitschr. anorg. Chemie. I. 1.

⁶ TITZE, Dissertation. Greifswald 1890.

Wasserbäder halt man, wenn angänglich, durch einen seitlichen von der Wasserleitung gespeisten Überlauf auf dauernd gleichem Niveau, um ihr Trockenbrennen zu verhüten.

Höhere Temperaturen erreicht man mit Öl-, Paraffin- oder Schwefelsäurebädern. Ihnen sind aber Metallbäder bei denen die ubelriechenden Dämpfe der ersteren die scharfen Dämpfe der letzteren fortfallen, so daß man es nicht nötig hat, unter Abzügen zu arbeiten, bei weitem vorzuziehen. Sie bestehen aus leicht schmelzbaren Metalllegierungen, für höhere Temperaturen auch geradezu aus Blei, welches sich in einem gußeisernen Gefäße befindet. SMITH und DAVIES¹ empfehlen beim Arbeiten mit ihnen den in das Metall tauchenden Teil des Kolbens mit Lampenruß zu bedecken, wodurch das Blei ihm nicht anhaftet, er auch weniger zerbrechlich werden soll.

Trockene Bäder sind Schalen, welche mit wenig Sand, wegen dessen sehr schlechter Wärmeleitungsfähigkeit gefüllt sind. Man benutzt sie unter anderem für Rückflußkühler, die tagelang in Arbeit bleiben sollen, auch wenn diese alkoholische, resp. ätherische Lösungen enthalten, weil eben das Nachfüllen der Wasserbäder fortfällt. An Stelle des Sandes werden auch Graphit und Gußeisenspäne benutzt.

Ganz ausgezeichnet für Zwecke aller Art sind Luftbäder verwendbar, und zwar speziell in der ihnen neuerdings von LOTHAR MEYER² gegebenen Form. Eine Beschreibung derselben kann hier übergangen werden, da man sie sich kaum anfertigen lassen, sondern fertig beziehen wird.

Hat man auf dem Wasserbade Äther und ähnliche leicht Feuer fangende Stoffe abzudampfen, so läßt man um Entzündung zu vermeiden, die Flamme, welche das Bad erhitzt, innerhalb eines engmaschigen Drahtnetzes brennen, wie es bei den DAVYSchen Sicherheitslampen im Gebrauch ist.

¹ J. Ch. 1880 1. 413 ² B 22 879.

Destillation.

Zweck der Destillation ist die Trennung flüchtiger von nicht-flüchtigen Körpern. Zweck der fraktionierten Destillation ist die Reindarstellung von Körpern durch ihre Ausführung unter genau eingehaltenen Bedingungen.¹

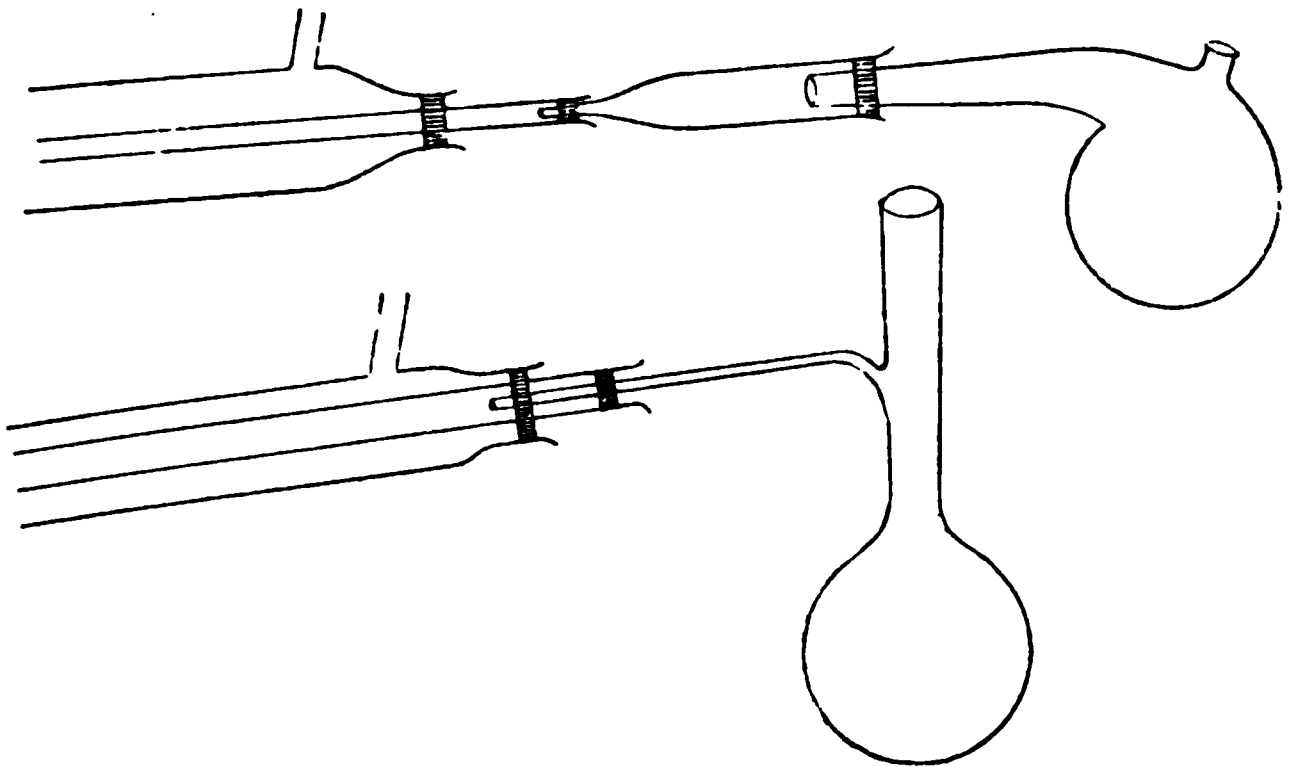


Fig. 3.

Zu destillierende Flüssigkeiten erhitzt man in einer gläsernen oder metallenen Retorte, resp. einem solchen Kolben und benutzt im Laboratorium ganz allgemein die von LIEBIG angegebene Kühlvorrichtung zum Verdichten der bei der Destillation übergehenden Produkte.

Retorten verbindet man mit Kühlern mittelst eines Vorstoßes, durch den vermieden wird, daß die übergehenden Gase längere Zeit mit Kork oder Kautschuk in Berührung kommen.

Kolben, aus denen destilliert werden soll, schmilzt man womöglich ein seitliches anfangs aufwärts gebogenes

¹ Die besonderen Vorsichtsmaßregeln, welche die Reindarstellung von destilliertem Wasser erfordert, finden sich in den „Untersuchungen über die chemischen Proportionen“ etc., von STAS, übersetzt von ARONSTEIN. Leipzig 1867. S. 110, sowie auch B. 24. 1492. angegeben.

Rohr an, welches eine bequeme Verbindung derselben mit dem Kühlrohr gestattet und die Gase ebenfalls vor Berührung mit Kork oder Kautschuk schützt. Stellt man die Verbindung des Kolbens mit dem Kühlrohr durch ein durch den Stopfen des ersteren geführtes, passendes gebogenes Glasrohr her, so schneidet man dieses schiebend ab, und damit die sich an dasselbe anhängenden Tropfen nicht mit übergerissen werden, versieht man es ein wenig über dem Ende mit einem Loche, welches den Gase ungehinderten Durchgang gestattet.

Um die Kühler bequem mit der Retorte oder dem Kolben verbinden zu können, darf das innere Kühlrohr nicht zu eng sein. Da aber ein Kühlrohr um so besser seinen Zweck erfüllt, je enger es ist, bedient man sich, um beiden Forderungen gerecht zu werden, etwa folgender Vorrichtungen.

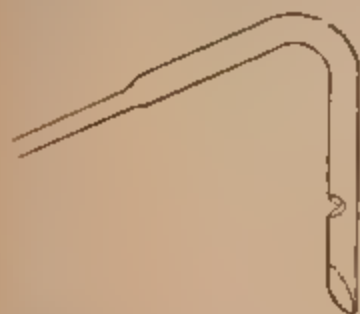


Fig. 4.

An das eigentliche Kühlrohr, welches beliebig eng gewählt werden kann, schmelzt man ein weiteres Stück Glasrohr an, welches dann die Verbindung in gewöhnlicher Weise herzustellen gestattet, oder man legt in ein weites Kühlrohr ein engeres Rohr von passender Dimension, welches an beiden Seiten zugeschmolzen ist, um damit es nicht der Länge nach aufliegt, an verschiedenen Stellen Hocker trägt. Um sein Durchfallen durch das Kühlrohr zu vermeiden, ist dieses an passend gewählter Stelle einseitig eingedrückt. Selbst verhältnismässig kurze Kühler, durch welche Ätherdampf grossenteils gasförmig durchgeht, gestatten nach Einlage einer solchen Röhre diesen rasch ohne Verlust abzudestillieren.

Bei fast allen Destillationen ist es nötig, die Temperatur des über der siedenden Flüssigkeit befindlichen Dampfes zu wissen, und alle Siedepunktsangaben beziehen sich, falls nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt ist, hierauf. Daraus folgt, dass man Thermometer stets anzuheften hat, dass sie sich einige Centimeter über der siedenden Flüssigkeit befinden.

Viele Flüssigkeiten haben die Eigenschaft während des Siedens zu „stoßen“, plötzlich stark aufzuspritzen.

Eine schwache Gasentwicklung in ihnen pflegt dies am besten zu beseitigen, und so giebt man, wenn die in Arbeit befindlichen Substanzen es vertragen, in saure Flüssigkeiten ein wenig Natriumamalgam¹, in alkalische etwas Zink. Ist dies nicht angänglich, so wird zur Vermeidung derartiger durch den Siedeverzug veranlaßter Störungen empfohlen, in die Flüssigkeit Platinschnitzel (auch für alkoholische Lösungen geeignet), Thonstücke, Kapillarröhren, Glasperlen, Talk zu geben; nach KELBE² ist ein Stückchen mit Platindraht beschwerten Bimssteins ein fast unfehlbares Mittel dagegen. Am sichersten scheint

aber das von BISCHOFF und HJELT³ angegebene Verfahren zu wirken. Der betreffende Rundkolben wird in einen BABOSchen Trichter gestellt und bis zu einem Drittel des Halses mit Asbestpappe seit-

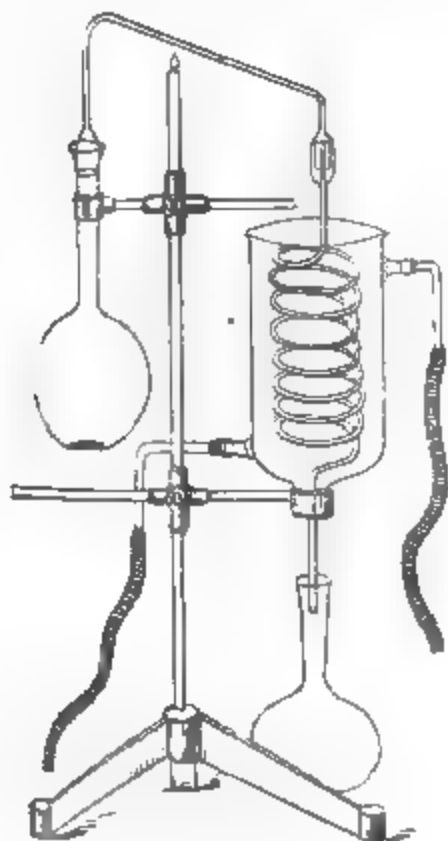


Fig. 5.
Kühler bei Verwendung von Eis oder
Kältemischungen.

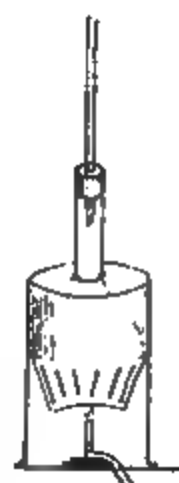


Fig. 6.
BISCHOFF u. HJELT Verfahren gegen
den Siedeverzug.

lich und von oben umkleidet. Der durchlochte Deckel dieser Pappe läßt nur den Kolbenhals herausragen.

¹ A. Pth. 7. 57. — ² B. 13. 1401. — ³ B. 21. 2094.

In ganz anderer Weise, nämlich durch Einwirkung auf die Oberfläche,¹ verhindert KUNZ² das Übersäumen wässriger Flüssigkeiten bei Destillationen, und zwar mit Hilfe von ein wenig Paraffin, welches so zur Verwendung kommt, daß ein der Flüssigkeit aufschwimmender, peripherischer und der Kolbenwandung anliegender Paraffingürtel von 1–2 cm Breite entsteht, in dessen Centrum dann die Flüssigkeit ruhig und ohne jedes Schäumen siedet. Scheiden Lösungen während des Siedens feste Substanzen aus, welche durch ihr Ablagern am Boden das Stoßen veranlassen, so wird ein kräftiger, die Ablagerung verhindernder Gasstrom, der während des Kochens durchgeleitet wird, gute Dienste thun. Auch lassen sich viele Flüssigkeiten, welche beim Erhitzen über freiem Feuer stoßen, aus passend gewählten Bädern ganz ruhig überdestillieren.

Unter einer **fraktionierten** Destillation versteht man nun eine solche, bei der immer diejenigen Teile des Destillats aufgefangen werden, während deren Übergehens das Thermometer nur innerhalb geringer Grenzen geschwankt hat. Durch genügend oft wiederholte Destillation der Teile gelangt man schließlich zu einem Produkt, welches, während das Thermometer längere Zeit nicht mehr oder kaum seinen Stand änderte, überging. Man ist dann, abgesehen von verschwindend wenigen Ausnahmen, durch die fraktionierte Destillation zu einem chemisch reinen Körper gelangt.

Wenn möglich, nimmt man Siedepunktsbestimmungen so vor, daß sich das Thermometer bis zur angezeigten Temperatur im Dampfe der siedenden Flüssigkeit befindet, indem man Kölbchen mit genügend hoch angeschmolzenem seitlichen Rohr benutzt. Das läßt sich aber nur in den

¹ Weit weniger bekannt, als es verdient, ist auch, daß der Schaum auf kalten Flüssigkeiten, sei es, daß er von einer Kohlensäureentwicklung, sei es, daß er vom Schütteln stark alkalischer Flüssigkeit herrührt, beim Hinaufgießen von ein wenig Äther sofort zusammenfällt.

² Ar. 1887. 632.

wenigsten Fällen bewerkstelligen, meist wird ein Teil des Thermometers aus dem Dampfe herausragen, und dann ist es nötig, für diesen Teil eine **Korrektur** anzubringen.

Nach KOPP¹ verfährt man dazu folgendermaßen: In den Tubulus der Retorte, in welcher z. B. die Flüssigkeit erhitzt werden soll, setzt man vermittelt eines durchbohrten Korkes das Thermometer ein und notiert die Stelle der Thermometerskala während des Destillierens. Ein zweites mittelst eines Stativs verschiebbares Thermometer bringt man mit seiner Kugel dicht an die Röhre des eingesetzten Thermometers an die Mitte des Quecksilberfadens, welcher bei der Siedepunktsbestimmung in der Thermometerröhre über den Kork herausragt. Zweckmäßig ist es noch, durch einen horizontalen Schirm dicht über dem Kork den Einfluß der Flamme auf die den herausragenden Quecksilberfaden umgebende Luft zu vermindern. Der korrigierte Siedepunkt ist dann gleich $T + N(T - t) 0,000154$, wo T der direkt abgelesene Siedepunkt, t die Temperatur des Hülfs thermometers und N die Länge des herausragenden Quecksilberfadens von der Mitte des Korkes bis zu T ist. (Siehe auch im Kapitel „Schmelzpunktsbestimmungen“.)

Der Siedepunkt jeder Flüssigkeit hängt aber auch von dem auf ihr lastenden Atmosphärendruck ab. Nach LANDOLT² ermäßigt er sich in der Nähe des Normalbarometerstandes für je 1 mm Minderdruck um $0,043^\circ$. Zur Zeit ist es mit Unrecht Gebrauch anzugeben, bei welchem Luftdruck der betreffende Siedepunkt bestimmt ist, statt ihn auf den Normaldruck umzurechnen.

STÄDEL und HAHN³ haben einen Apparat konstruiert, welcher es gestattet, Destillationen und Siedepunktsbestimmungen bei beliebig variiertem Luftdruck auszuführen. Bei der Seltenheit derartiger Bestimmungen, abgesehen von den Destillationen im stark luftverdünnten Raume, die weiterhin abgehandelt werden sollen, soll hier nur auf den Apparat hingewiesen werden. Die

¹ Ann. 94. 263. — ² Ann. Suppl. 6. 175. — ³ Ann. 195. 218.

Angriffe,¹ welche derselbe erfahren hat, haben sie als unberechtigt zurückgewiesen; doch hat SCHUMANN² später noch Verbesserungen desselben angegeben.

Betreffs der Thermometer ist folgendes zu erwähnen. ZINCKE³ hat zuerst zwecks leichter Handhabung für höher siedende Flüssigkeiten Thermometer zur Benutzung empfohlen, bei denen die dicht über der Kugel beginnende Graduierung bereits 100° anzeigt, wodurch, ohne das Thermometer gar zu lang zu machen, die einzelnen Grade nicht zu nahe aneinanderfallen.

GRÄBE⁴ hat dann Thermometer zu verwenden vorgeschlagen, deren Quecksilberfaden ganz von Dampf umgeben ist, resp. nur wenig aus diesem herausragt, so daß der Fehler äußerst gering wird.

Mit jedem beliebigen Thermometer kann man dann auch die korrigierten Schmelzpunkte erhalten, wenn man es mit vier genau kontrollierten vergleicht, von denen das erste bis 100° ausreicht, bei dem zweiten der tiefste Punkt bei 100°, bei dem dritten bei 216 bis 218° (Siedepunkt des Naphtalins), bei dem vierten bei 304 bis 306° (Siedepunkt des Benzophenos) liegt. Die Vergleichung ist natürlich unter möglichst ähnlichen Bedingungen vorzunehmen.

ANSCHÜTZ⁵ teilt mit, daß er zur Erzielung einer noch größeren Genauigkeit die Thermometerskala auf sieben kurze Thermometer verteilt habe, deren Grade noch in Fünftel geteilt sind, wodurch das Herausragen des Quecksilberfadens aus dem Dampfe siedender Flüssigkeiten wohl immer vermieden werden kann.

Die Verwendbarkeit der mit Stickstoff unter Druck gefüllten GEISSLERSchen Thermometer reicht bis 460°. SCHWEITZER⁶ erwähnt ein GERHARDTSches, dessen Skala sogar bis gegen 500° sich erstreckt.

Ein Vergleich des letzteren mit dem Luftthermometer — ein sehr einfaches, für chemische Arbeiten

B 13 839 — ² *Poggend. Ann.* 212, 44. — ³ *Ann.* 161, 98

⁴ *Ann.* 238, 320

⁵ *Destillation unter vermindertem Druck.* Bonn 1887 S. 16

⁶ *Ann.* 259, 106 und *Ann.* 264, 124. — ⁷ *Ann.* 264 194

geeignetes haben MEYER und GOLDSCHMIDT¹ angegeben — liefs aber bei Temperaturen von über 400° eine Korrektur von 29° notwendig erscheinen.

Die neueren elektrischen Thermometer werden wol die zur Bestimmung hoher Temperatur jetzt bequemsten sein, zumal für explosive Substanzen, da die abzulesende Skala in beliebiger Entfernung aufgestellt werden kann.

Thermometer werden sehr häufig zerbrechen, wenn man sie direkt durch Korke oder Kautschukstopfen schiebt oder nach der Benutzung aus denselben herausziehen will. Um das zu vermeiden, bedient man sich einer an die Stopfbüchsen der Maschinen erinnernden Vorrichtung.

Durch den Stopfen geht eine Glasröhre weit genug, um das Thermometer durch dieselbe durchführen zu können. Über das äufsere Ende dieses Rohres zieht man ein nicht zu weites Stück Gummischlauch, welches nach dem Durchschieben des Thermometers dieses festhält. Mit dieser Vorrichtung kann man nach vollständiger Montierung der Apparate das Thermometer leicht in dieselben einführen und ebenso leicht nach beendeter Operation wieder entfernen. Hat man komplizierte Destillationsapparate zusammengesetzt, an denen sich schliesslich eine oder mehrere Stellen als nicht ganz dicht erweisen, so kann man sich so helfen, dafs man durch den ganzen Apparat einen schwachen Luftstrom saugt, durch den dann das Austreten von Dämpfen aus ihm zur Unmöglichkeit wird.

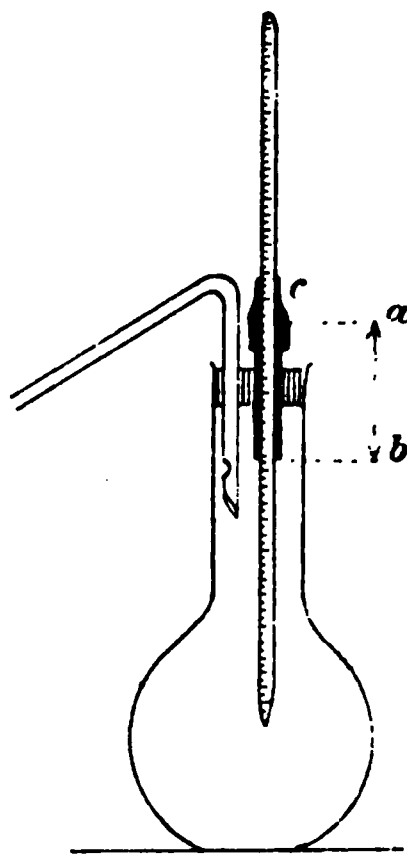


Fig. 7.

(Durch den Kork des Kolbens geht ein Stück Glasrohr *a*, *b*, durch dieses wird das Thermometer geschoben, welches durch ein Stückchen Kautschukschlauch *c* festgehalten wird.)

¹ B. 15. 141.

Die **fraktionierte Destillation**,¹ d. h. also die Trennung von unzersetzt flüchtigen flüssigen Gemischen in Hülfe des verschiedenen Siedepunktes der in ihr enthaltenen chemischen Individuen läßt sich durch gewisse Vorrichtungen unterstützen, welche den Kolonnenapparaten der Großindustrie nachgebildet sind; manchmal ist sie überhaupt nur auf diesem Wege zu erreichen.²

Auf Veranlassung von V. MEYER hat KREIS³ die verschiedenen vorgeschlagenen Apparate auf ihre Wirksamkeit geprüft und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

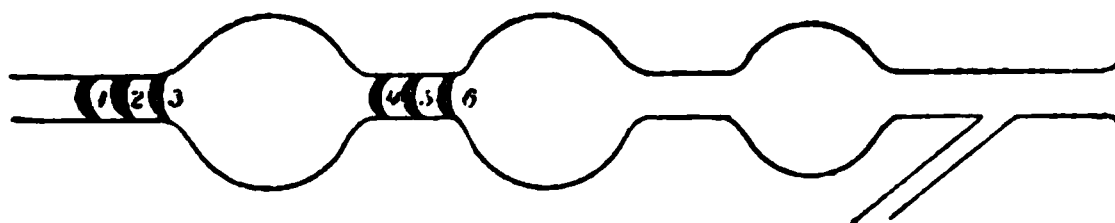
1. Am besten bewährten sich für fraktionierte Destillation von Substanzen mit dem Siedepunkt gegen 100° der LINNEMANNSche **Drahtnetzaufsatz** und die HEMPELSche **Siederöhre**. Den LE BEL-HENNINGERSchen Apparat, welcher den LINNEMANNSchen durch seitlich angebrachte Abflußröhren zu verbessern trachtet, erklärt er für zu kompliziert und in nichts dem ursprünglichen überlegen, denn es sei durchaus kein Fehler desselben, daß man das Sieden öfters unterbrechen müsse, weil die Platindrahtnetze sich mit Flüssigkeit füllen. Durch diesen öfteren Stillstand der Destillation wird nämlich der leichtflüchtige Bestandteil sozusagen abgeblasen, und man erreicht rascher eine Trennung.

Die HEMPELSche Vorrichtung besteht aus einer Röhre, die mit Glasperlen gefüllt wird, und verdient, weil sie leicht herzustellen und ganz aus Glas besteht, vielleicht noch den Vorzug vor dem LINNEMANNSchen Aufsatz. Mit dieser Methode erreicht man durch eine Destillation ein Resultat, zu dem man bei Anwendung eines Kolbens ohne Aufsatz zwölf Destillationen braucht.

2. Bei Anwendung des WURTZschen Glaskugelaufsatzes erreicht man mit sechs Destillationen ebensoviel wie bei Destillationen aus dem Kolben ohne Aufsatz.

¹ Manche nennen sie jetzt gebrochene Destillation. Da wäre es aber wohl richtiger sie „gebrochenes Überziehen“ zu nennen, welches letzteres Wort gesetzlich für das Fremdwort Destillation bei uns eingeführt ist.

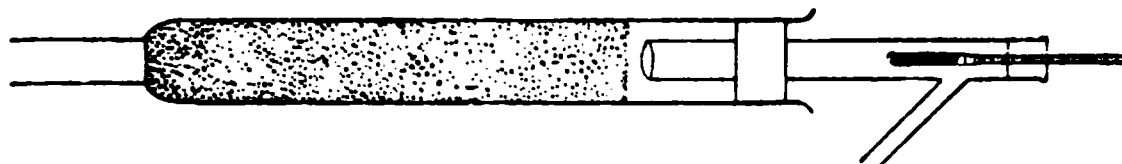
² B. 22. 607. — ³ An. 224. 268.



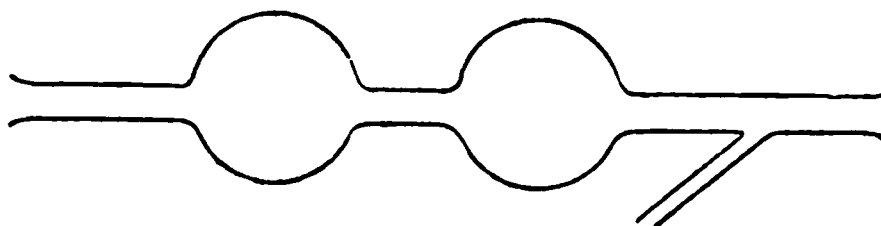
LINNEMANN.¹

(1, 2, 3, 4, 5, 6 sind kleine Körbchen aus Platindraht.)

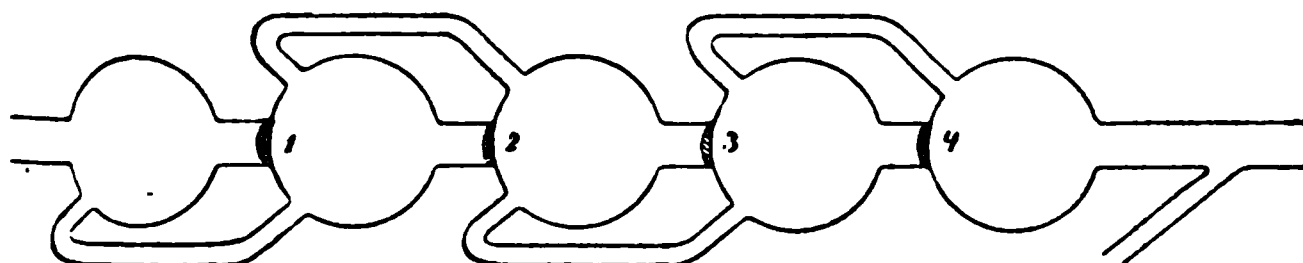
Die Füllung besteht aus Glasperlen.



HEMPEL.³

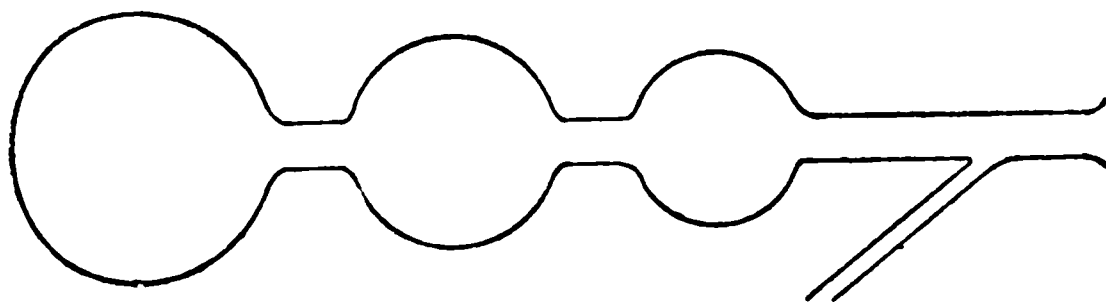


WURTZ.³



LE BEL-HENNINGER.⁴

(1, 2, 3, 4 sind kleine Körbchen aus Platindraht.)



Kolben mit Kugelaufsatz.⁵

Fig. 8.

¹ Ann. 160. 195. — ² Z. A. 20. 502. — ³ Ann. 93. 108.

⁴ B. 7. 1084. — ⁵ Ann. 224, 268.

mit zwölf Destillationen. Die Wirkung des WURTZschen Aufsatzes wird nicht verändert, wenn man statt zwei vier Kugeln anwendet, oder die Röhre den vier Kugeln entsprechend erweitert.

3. Auch für hochsiedende Körper ist die Destillation aus einem Kolben mit Kugelaufsatz wesentlich besser, als aus einem Kolben mit verlängertem Hals.

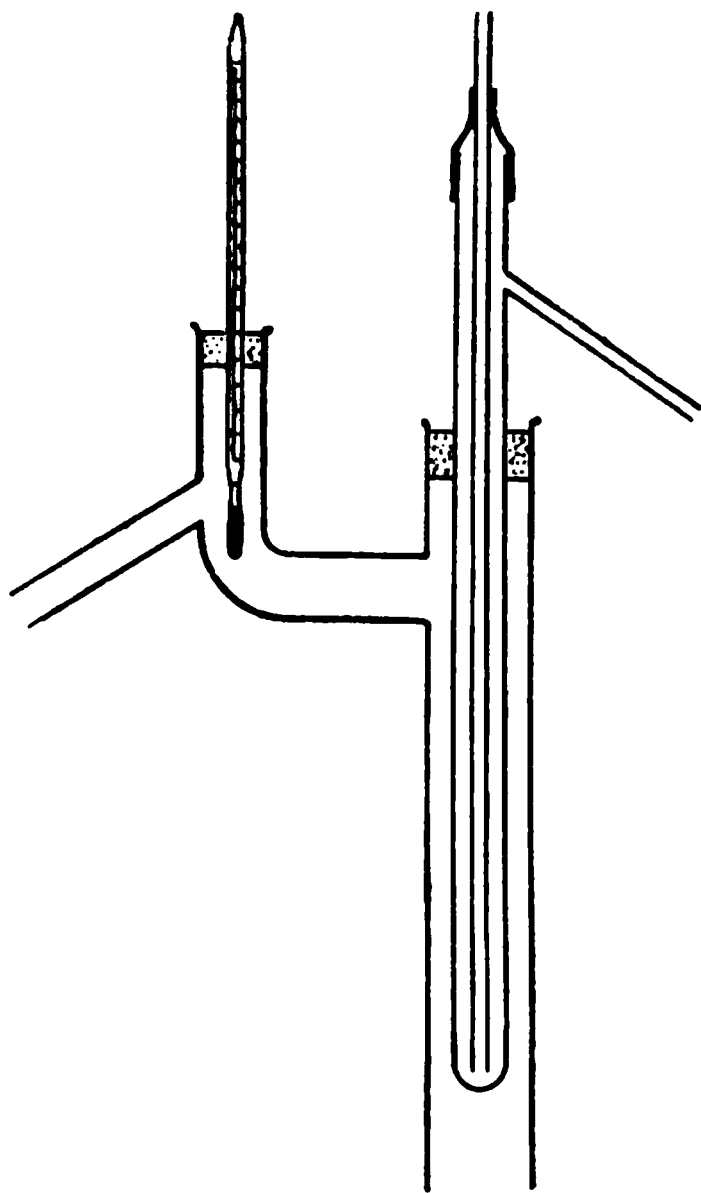


Fig. 9.

Für geringe Substanzmengen oder solche Körper, welche Kork, Kautschuk u. s. w. angreifen, soll man nach HANTZSCH¹, statt einen besonderen Glasperlenaufsatz auf die Fraktionierkölbchen aufzusetzen, die Glasperlen direkt in den entsprechend verlängerten und verdickten Hals eines solchen füllen und das Hinunterfallen durch ein bis über den Bauch des Kölbchens eingeführtes Platin- oder Nickeldrahtnetz verhindern. Auch sonst findet man öfter in der Litteratur die Ansicht ausgesprochen, daß Kolben mit längerem, kugelförmig

aufgeblasenem Hals solchen mit aufgesetzten Kugeln vorzuziehen seien.

Die bessere Zerlegung eines auf dem Wege der Fraktionierung zu trennenden Dampfgemisches sucht WINSSINGER² in anderer Art, und zwar so zu erreichen, daß er in dieses ein unten geschlossenes Rohr (Fig. 9) hinein-

¹ B. 16. 2642. — ² Ann. 249. 57.

ragen läßt, durch das während der Destillation Wasser oder Quecksilber in einem sehr langsamen, durch einen Hahn regulierten Strome cirkuliert. Wasser wird bei den unter 100° , Quecksilber bei den höher siedenden Flüssigkeiten verwendet. Die kleinste Abänderung der durchfließenden Menge veranlaßt sofort ein Steigen oder Fallen der Thermometerskala, und durch passende Regulierung des Zuflusses soll mit voller Sicherheit die Scheidung der Dämpfe bei einer bestimmten Temperatur zu erreichen sein. Nach CLAUDON¹ erhöht das Umwickeln des inneren Rohres mit Drahtnetz die Wirksamkeit des Apparates, der bei seiner Anwendung stets vor äußerem Luftzug geschützt aufzustellen ist, noch bedeutend.

Hat man Destillationen unter Durchleiten eines Gases, wie Wasserstoff oder Kohlensäure, auszuführen, so bedient man sich nach HOFMANN² eines in folgender Weise hergerichteten Kolbens. (Siehe die Zeichnung.)

Sind Substanzen längere Zeit zu erhitzen, die selbst oder von denen ein Teil flüchtig ist, so nimmt man das Sieden in einem Kolben oder einer Retorte vor, welche mit einem Kühler so verbunden ist, daß das Verdampfende immer wieder zurückfließen muß.

Will man hierbei den Druck im Apparat etwas erhöhen, so verschließt man das Kühlrohr mit einer abwärts gebogenen Glasröhre, welche man bis zu einer gewissen Tiefe in Quecksilber eintauchen läßt. Handelt es sich darum festzustellen, ob während des Prozesses aus dem „**Rückflusskühler**“ Gase entweichen, so verbindet man dessen Ende mit einem mit einer geeigneten Flüssigkeit gefüllten LIEBIGSchen Kugelapparat. Andererseits ist es oft erwünscht, das bei einer am Rückflusskühler ausgeführten

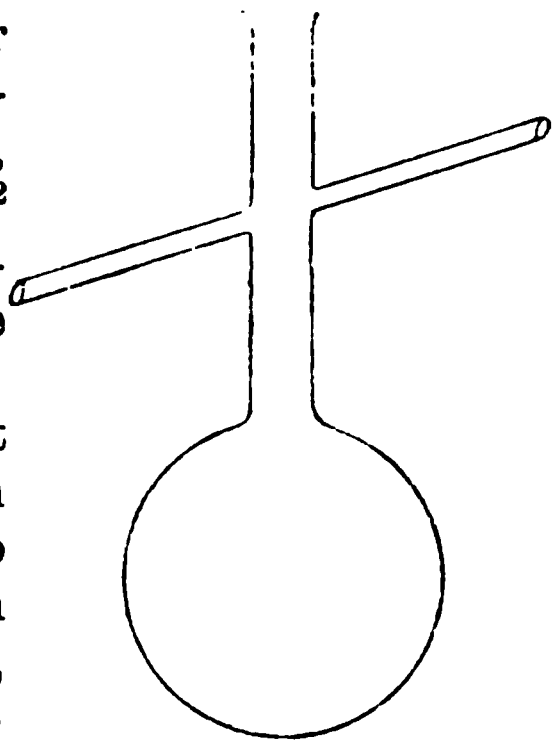


Fig. 10.
HOFMANNscher Kolben.

¹ B. Par. 42. 613. — ² B. 6. 293.

Operation sich bildende Wasser, trotz der Gegenwart des Kühlers, zu entfernen EPHRAIM¹ erreicht das so, daß er um das Steigrohr ein Bleirohr, durch das Dampf geleitet wird, führt. GABRIEL² bog das Ende eines so hergerichteten Luftkühlrohres abwärts, und die Menge des abtropfenden Wassers ließ zugleich erkennen, wie weit die Reaktion gediehen war. In ganz ähnlicher Art verfährt BISCHOFF, um den bei der am Rückflusskühler ausgeführten Verseifung eines hochsiedenden Esters ab-

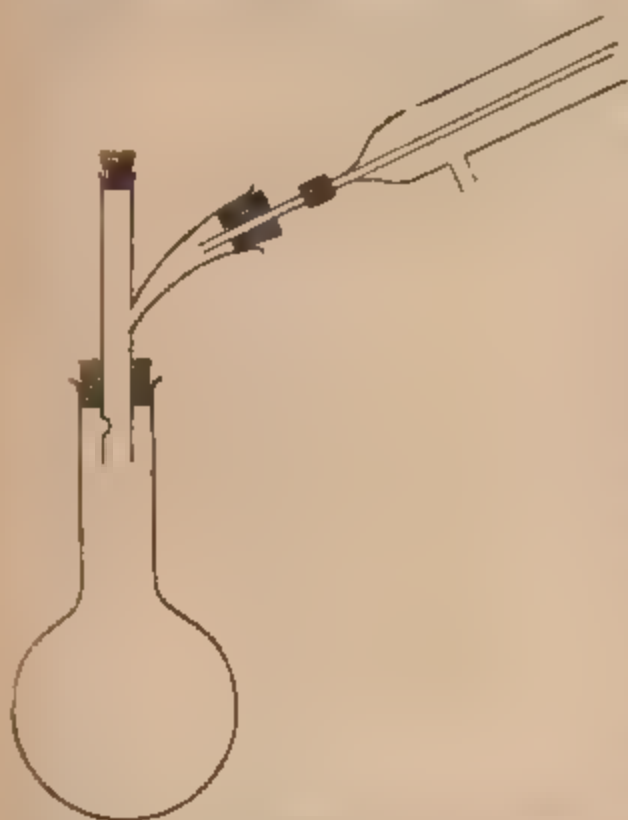


Fig 11

Kolben mit einem Aufsatz für Rückflusskühlung zum Einbringen auch von festen Substanzen während des Betriebes

gespaltenen leicht flüchtigen Alkohol sofort aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.³

Droht sich der Rückflusskühler durch eine in ihm erstarrende Substanz zu verstopfen, so giebt man, wenn zugänglich, ein für diesen Körper geeignetes, genügend leicht flüchtiges Lösungsmittel zu. GOTTSCHALK⁴ setzte z. B., als er Pentamethylbenzol mit Salpetersäure oxydierte, um die im Kühler erstarrenden Kohlenwasserstoffe zurückzuwaschen, dem siedenden Gemisch die hierfür nötige Menge Benzol hinzu.

Entwickelt sich während des Siedens am Rückflusskühler ein Gas, oder wird ein Gasstrom durch den Inhalt des Kolbens geleitet, so wird er trotz der besten Kühlung, der Tension der Flüssigkeit entsprechend, etwas von derselben mit fortführen. Leitet man dann den Gas-

¹ B. 24 1027 — ² B. 18 3470. — ³ B. 21. 2093.

⁴ B. 20. 3287.

an nach seinem Austritt aus dem Kühler nachträglich durch Wasser, so wird dieses den größten Teil des zerissenen zurückhalten. Stellt man beispielsweise Jorkohlenstoff durch Einleiten von Chlor in siedendes Chloroform im Sonnenlicht dar und leitet das unabsorbiert verbleibende Gas durch Wasser, so scheidet sich in dem allmählich ziemlich viel einer schweren Flüssigkeit, ein Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Die infolge ihrer Länge für Rückfluszwecke etwas unbequemen LIEBIG'schen Kühler lassen sich für Metall nicht angreifende Flüssigkeiten durch die recht handlichen RECHLETSchen Kugelkühler (siehe die BECKMANN'sche Molekulargewichtsbestimmung) ersetzen.

Nach VOLHARD¹ ist es zweckmäßig, Retorten, welche lange Zeit ziemlich hoch am Rückflusskühler erhitzt werden sollen, aus Kaliglas zu nehmen und deren Bauch, wie es in alten Zeiten üblich war, mit einer dünnen Schicht von Lehm und Sand zu überziehen. Solche beschlagenen Retorten hat er wochenlang im Gebrauch gehabt, während nacktes Glas, zumal das gewöhnliche Stronglas, selten mehr als eine solche Operation aushält.

Das Beschlagen führt man nach OTTO² folgendermaßen aus. Man verreibt Lehm oder mageren Thon mit Wasser, dem ein wenig Soda zugesetzt ist, zu einem dünnen Brei und streicht diesen mittelst eines Pinsels oder einer Feder auf das Glas. Ist der Anstrich trocken, wird ein zweiter gemacht, und dies genügt meist, wenn gleich der Überzug nicht dicker als ein Kartenblatt ist. Beschlägt man die ganze Retorte, so läßt man zwei kleine gegenüberliegende Stellen frei, durch welche man die Vorgänge im Innern beobachten kann.

WINKLER³ empfiehlt, 3 Teile feingemahlene Chamotte mit 1 Teil rohen Thon mit käuflicher Wasserglaslösung anzurühren und diesen Schlicker auf das zu schützende Glas aufzutragen. Nach dem Trocknen auf dem Sande wiederholt man diesen Anstrich zwei- bis dreimal.

¹ Ann. 253. 207

² GRAHAM-OTTO, *Lehrb. der Chemie* 4. Aufl. S. 127 u. 385
³ B. 24. 1971.

Viele Körper, die an und für sich wenig oder kaum unzersetzt flüchtig sind, lassen sich durch einen **Strom von Wasserdampf** verflüchtigen, eine Methode, die zugleich für viele Fälle die bequemste Trennung der artiger Körper von ihren Begleitern bildet.

Man verfährt so, daß man durch die betreffende Flüssigkeit, die man zweckmäÙig selbst im Wasser- oder Sandbade erwärmt, einen Dampfstrom leitet.

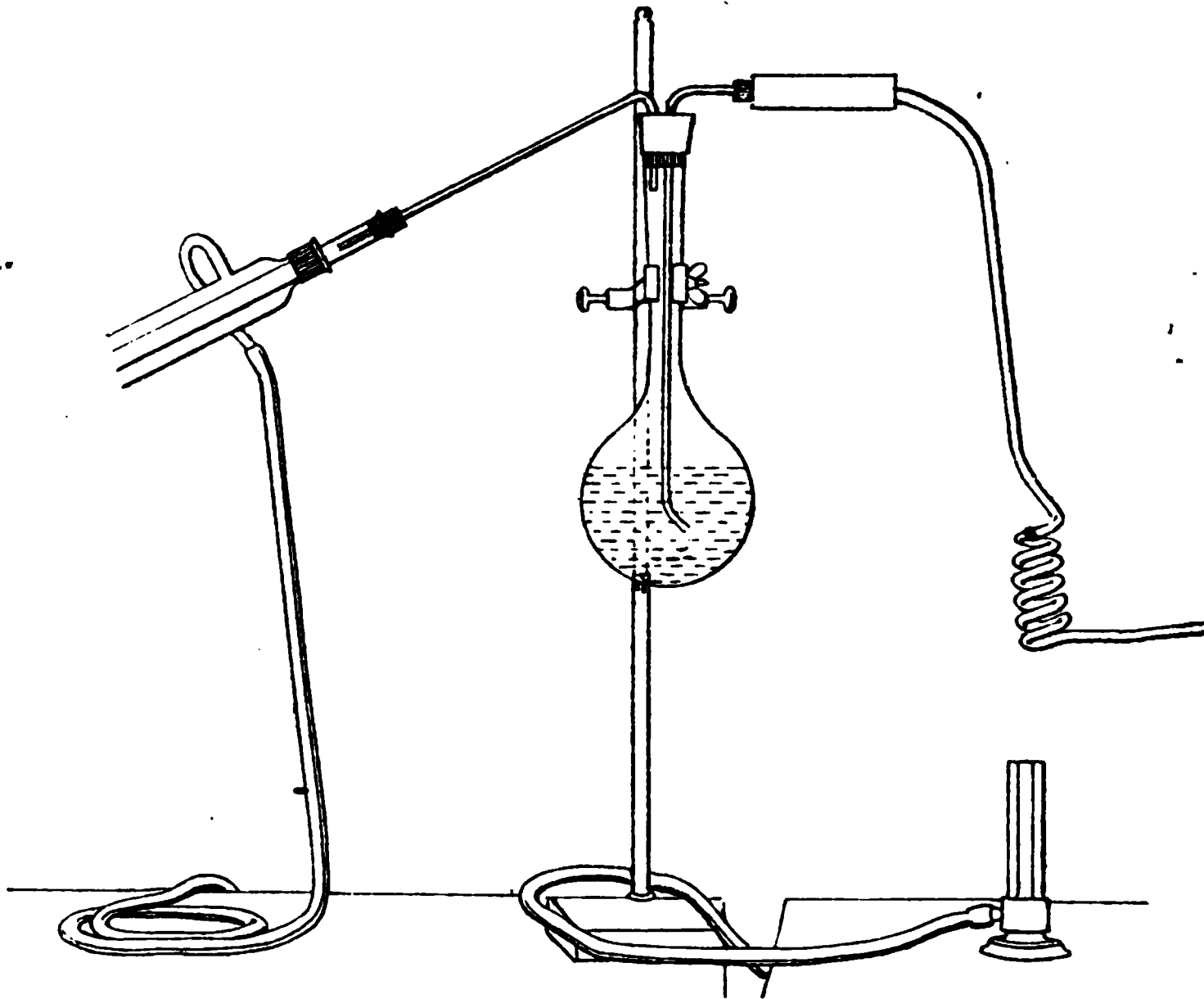


Fig. 12.

Diesen entwickelt man am besten aus einem metallenen Kessel. Mangels eines solchen nimmt man einen Kolben von einigen Litern Inhalt, füllt ihn halb mit Wasser und giebt nach Zusatz weniger Tropfen Schwefelsäure mehrere Stückchen Zink hinein. Während des Kochens findet dann eine ganz schwache Wasserstoffentwicklung statt, und man erhält ohne irgendwelches Stößen einen regelmäÙigen, stundenlang vorhaltenden Wasserdampfstrom.

Sollen sich leicht durch Oxydation färbende Produkte, — aromatische Amidoverbindungen z. B. — mit Wasserdämpfen übergetrieben werden, so arbeitet man im Kohlensäurestrom, oder nach BECHHOLD¹ wird es angebracht sein, das zur Dampferzeugung dienende Wasser vorher mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Nach SCHULTZ² ist es in manchen Fällen vortheilhaft, um ungefärbte Körper zu erhalten, der zu destillierenden Flüssigkeit Tierkohle zuzusetzen.

Beschleunigt wird die Destillation im Wasserdampfstrom, ja in vielen Fällen destillieren die Körper überhaupt nur über, wenn man statt des gewöhnlichen Dampfes diesen in **überhitztem** Zustande anwendet.

Man bewirkt die Überhitzung so, daß man den Wasserdampf durch eine kupferne Spirale (Fig. 12) von ca. zehn Windungen gehen lässt, welche durch einen Vierbrenner erhitzt werden. Das Kupferrohr habe etwa 5 mm lichte Weite bei 1,5 mm Wandstärke und ein hart gelötetes Ansatzstück zur bequemen Befestigung des Stopfens; seine Spirale sei durch Umwicklung eines Dorns von etwa 3 cm Durchmesser erhalten.

Die weitere Verbindung des Apparates kann, wenn auch Kautschuk solche Temperaturen nicht im entferntesten aushält, meist noch durch Korke bewerkstelligt werden. Versagen auch diese, so muß Speckstein und ähnliches aushelfen.

Nur bei recht empfindlichen Substanzen wird es nötig, mit dem Grade des Überhitzens vorsichtig zu sein. So erwähnt SALKOWSKI,³ daß die durch Fäulnis gewinnbare Skatolkarbonsäure, wenn man sie auf diesem Wege überzutreiben sucht, zu einem beträchtlichen Teile verharzt, falls der Dampfstrom zu stark überhitzt ist.

Es ist gut, das in die destillierende Flüssigkeit tauchende, am Ende etwas gekrümmte Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase herzustellen, welches weniger leicht in diesem Falle als leichtschmelzbares springt, wenn es auch nach längerem Gebrauch ebenso spröde

¹ B. 22. 2378. — ² B. 20. 2721. — ³ Z. 9. 493.

wird, wie dieses. Das zu Destillierende zu erwärmen ist in diesem Falle unnötig, da der überhitzte Dampf die Temperatur stets auf dem der gelösten Salzmenge entsprechenden Siedepunkt erhält. Will man diesen möglichst hoch haben, so giebt man deshalb absichtlich ein indifferentes Salz in die der Verarbeitung zu unterwerfende Flüssigkeit.

RASINSKI¹ hat Versuche über fraktionierte Destillation im Wasserdampfstrom ausgeführt, ohne bei den Petrolkohlenwasserstoffen, mit denen er arbeitete, günstige Erfolge zu erzielen. LAZARUS²) hat dann, nachdem NAUMANN gezeigt hat, daß mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten im Wasserdampfstrom stets bei Temperaturen sieden, welche unter dem Siedepunkte des Wassers liegen, die Versuche wieder aufgenommen. Er destillierte die zu fraktionierenden Gemische in einem nicht zu starken Dampfstrom und fing das Destillat in zwei bis drei Partien auf. Aus einem Gemisch von 25 ccm Toluol und 25 ccm Nitrobenzol erhielt er:

Fraktion	Temperatur	Volum	Gehalt an Toluol	Nitrobenzol
1	90–95°	21 ccm	19 ccm	
2	95–98°	6 "	3,5 "	—
3	98°	23 "	— "	23 ccm

Wiedergewonnen wurden also 22,5 ccm Toluol und 23 ccm Nitrobenzol. Benzol und Toluol ließen sich nach der Methode nicht mehr scharf sondern; es lassen sich demnach, wie LAZARUS angiebt, nur solche Flüssigkeiten gut trennen, deren Siedepunkte nicht allzunahe bei einander liegen

So gut wie mit den Dämpfen des Wassers sind nun manche Körper auch mit den Dämpfen anderer Flüssigkeiten flüchtig, ein Verhalten, das ein sehr verwendbares Mittel für ihre Trennung und Gewinnung abgeben kann. So ist nach BUNZEL³ das Übertreiben des α -Pipicolins mit **Alkoholdämpfen** das beste Verfahren zu dessen

¹ J. pr. Ch. 137. 39. — ² B 18 577. — ³ B 22. 1053.

Leindarstellung, und völlig reines Nitropropylen gewinnt man nach ASKENASY und VICTOR MEYER¹ am leichtesten, wenn man das Material im Ätherdampfstrom schnell destilliert. Auch Acetonylacetone z. B. ist mit Ätherdämpfen in nicht unbeträchtlicher Menge flüchtig.² (Siehe auch Seite 10.) Bei der Darstellung derartiger Körper verwendet man natürlich, wenn es sich um wiederholtes Ausschütteln derselben aus Lösungen handelt, stets den Äther, welcher bereits zu diesem Zwecke gedient hat und durch Destillation wiedergewonnen wurde, um so dem Materialverlust auf bequeme Weise zu begegnen.

Trockene Destillation.

Unterwirft man organische Körper der trockenen Destillation, so tritt starker Zerfall ein. Bis gegen das Jahr 1830 war aber die Kenntnis der Vorgänge kaum weiter gediehen, als daß man wußte, daß hierbei Wasser, teerartige Öle und feste Rückstände erhalten werden. Zu der Zeit wurde erkannt, daß hierbei die organischen Substanzen in einfachere Körper zerfallen, etwa in Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, feste, flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe und in Kohle. Andererseits teilte aber SAUSSURE³ mit, daß beim Durchleiten von Alkohol- oder Ätherdämpfen durch glühende Röhren auch Naphtalin bildet.

LIEBIG und DUMAS fanden dann 1832, daß bei der Destillation essigsaurer Salze Wasser, Kohlensäure und Aceton erhalten wird, und PERSOZ⁴ entdeckte die Bildung von Kohlensäure und Methan bei Zersetzung derselben Salze unter abgeänderten Bedingungen. Nachdem dann noch MITSCHERLICH⁵ 1833 konstatiert hatte, daß bei der trockenen Destillation benzoesaurer Salze gleiche Volumina Benzol und Kohlensäure — beide im gasförmigen Zustande gemessen — erhalten werden, ist diese Operation zu einer in den Laboratorien sehr häufig ausgeführten geworden.

¹ B. 25. 1702. — ² B. 22. 169. — ³ GMELIN. 4. Aufl. 4 552
⁴ Ann. 33 181. — ⁵ Ann. 9. 43.

Bei der trockenen Destillation verfährt man im allgemeinen so, daß man die Substanz in geringer Menge aus kleinen Retorten, aus Kugelröhren, oder einfach aus schwer schmelzbaren Glasröhren, die man im Verbrennungsofen erhitzt, destilliert. Um einem unerwünschten Zusammensintern vorzubeugen, mischt man sie mit Quarzsand oder ähnlichem. WIESER¹ mischte Guajakharz z. B. mit Bimssteinstückchen. Sehr beachtenswert ist der Vorschlag von JACOBSEN,² dem zu Destillierenden z. B. Kalksalzen, Eisenfeile zuzusetzen. Durch diesen Zusatz werden die Übelstände, welche in der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit und in dem Zusammensintern der Kalkmischung ihren Grund haben, völlig vermieden. Die gleichmäßige Destillation vollendet sich bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, und die Glasretorten können immer wieder für neue Operationen benutzt werden.

Trockene Destillationen sind in der Regel sehr zeitraubend, weil man, um gute Ausbeuten zu erzielen, nur kleine Mengen auf einmal destillieren darf, da eine größere Quantität, um sie im Innern vollkommen zu erhitzen, stark überhitzt werden müßte. Hierzu trägt auch die Gestalt des gewöhnlich hohen länglichen Retortenbauches bei.

Dieser Mißstand würde vermieden werden, wenn die zu destillierende Salzmischung auf einer Platte ausgebreitet und die Destillationsprodukte trotzdem aufgefangen werden könnten. Die TER MEERSche Retorte entspricht nun möglichst diesen Bedingungen. So wurde ein Gemisch von gleichen Teilen buttersauren und ameisen-sauren Kalkes in Portionen von je 50 g destilliert, und durch 20 Destillationen wurden 270 g Rohaldehyd gewonnen. LIEBEN und ROSSI⁴ hatten früher durch 100 Destillationen desselben Gemisches zu je 10 g aus Glasretorten etwa 250 g Rohaldehyd erhalten. Die Einrichtung der Retorte geht ohne weiteres aus der Abbildung Fig. 13 ($\frac{1}{4}$ der natürlichen GröÙe) hervor. Nach MAGER⁵ läßt sich

¹ *M. Ch.* 1. 595. — ² *B.* 12. 429. — ³ *B.* 9. 844.

⁴ *Ann.* 158. 147. — ⁵ Dissertation Leipzig 1890

die Ausbeute bei Verwendung von Glasretorten, die 10 bis 15 g fassen, dadurch verbessern, daß man sie mit einem zerlegbaren Eisenmantel umgiebt, durch den sich die Wärme gleichmäßiger auf den Inhalt überträgt.

Wenn auch zumeist möglichst trockene Kalksalze zur trockenen Destillation kommen, um das COO der Karboxylgruppe aus der betreffenden Säure herauszunehmen, so ist das mehr ein Herkommen, als ein auf bestimmten Gründen beruhender Gebrauch. Die Zumischung von ebenfalls scharfgetrocknetem Calciumkarbonat zum organisch sauren Kalksalz soll übrigens die Ausbeute günstig beeinflussen.

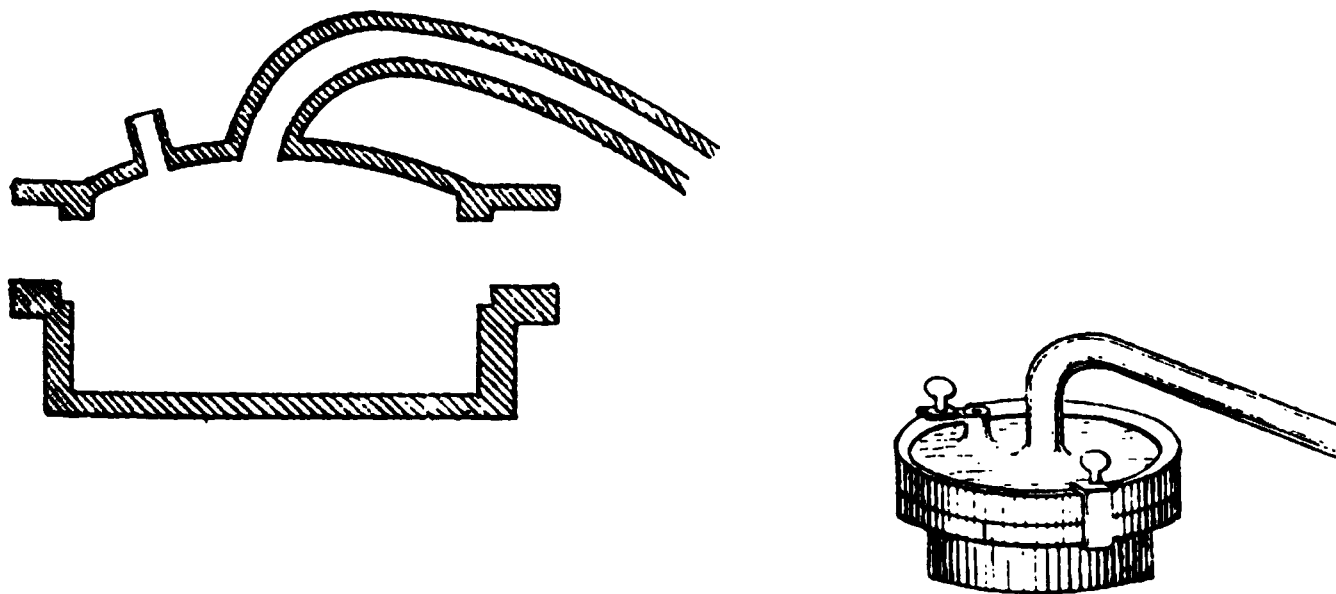


Fig. 13.

Auch sei darauf hingewiesen, daß nicht immer die an verschiedene Basen gebundene Säure bei der trockenen Destillation das gleiche Produkt liefert. So bekamen MEYER und HOFFMEYER¹ bei der Destillation von Hydrofluoräure mit Kalk Xanthon, bei Anwendung von Baryt oder Natronkalk erhielten sie aber ein ganz anderes Derivat dieser Säure.

Es giebt jedoch auch viele Fälle, in denen für den vorliegenden Zweck die Natrium- oder Kaliumsalze den Erdalkaliverbindungen überhaupt vorzuziehen sind. Und als GROSJEAN² 2 Teile bei 120° getrocknetes undecylensaures Barium, innig gemengt mit 1 Teil pulverförmigem Natriumäthylat, in eine Retorte aus schwer

¹ B. 25. 2121. — ² B. 25. 478.

schmelzbarem Glas brachte, erhielt er durch Erhitzen des Gemisches unter einem Druck von 50 mm Decyl in einer Ausbeute von über 50 % der Theorie.

LELLMANN und REUSCH¹ erhielten, als sie orthochinolinsulfosaures Natrium mit dem fünffachen Gewicht Cyankalium bei wenigen Millimetern Druck destillierten, das gesuchte Orthocyanchinolin.

Trockene Silbersalze werden ebenfalls häufig destilliert und KACHLER² hat für den Verlauf dieser Operation bei fettsauren Silbersalzen sogar eine allgemeine Zersetzungsgleichung zu geben versucht.

PECHMANN³ unterwarf, da das trockene Silbersalz der Cumalinsäure nicht zugänglich ist, an dessen Stelle das Quecksilberoxydsalz der Destillation, indem er je 20 desselben aus kleinen tubulierten Retorten im Wasserstoffstrom verarbeitete. Die Ausbeute betrug bis 30 % der Theorie an Cumalin nebst Cumalinsäure und Quecksilber.

Destillation im luftverdünnten Raume.

Einen grossen Fortschritt in der Kunst des Destillierens bezeichnet die Ausführung dieser Operation im luftleeren Raum, ein heute ohne grosse Muhe durchführbares Unternehmen; denn viele Körper, die beim Druck der Atmosphäre nicht mehr unzersetzt flüchtig sind, lassen sich im luftverdünnten Raume bekanntlich unzersetzt destillieren.

Merkwürdig ist es, dass gewöhnliche, nicht zu grosse und gar zu dünnwandige Siedekolben und Retorten, wenn sie zu Destillationen im luftverdünnten Raume dienen und die Luft aus ihnen bis auf wenige Millimeter Druck ausgepumpt ist, durch den äusseren Luftdruck trotz ihrer geringen Stärke im Glase so gut wie niemals zerdrückt werden.

Man kann sich also der gewöhnlichen Glasapparate bedienen, destillieren aber niemals über freier Flamme.

¹ B. 22. 1391. — ² M. Ch. 12. 339. — ³ Ann. 264. 305.

⁴ Man wähle die Retorten und Kolben nicht geräumiger als von ca. einem halben Liter Inhalt, weil bei grösseren das Springen schliesslich fast zur Regel wird (B. 24. 937.).

dem stets aus Bädern. Da man eine gewisse Vorsicht
ht außer acht lassen soll, wird es immerhin gut sein,
zwischen sich und
dem Apparate
einen Glasschirm
aufzustellen, oder
ihn mit Asbest-
tuch zu bedecken.

Was die Opera-
tion zu einer sehr
schwierigen macht,
ist, daß während
der Destillation
die Flüssigkeiten
im Siedekolben
derartig stoßen,
daß sie mit Leich-
tigkeit bis ins

Kühlrohr ge-
schleudert werden.
ANSCHÜTZ¹ macht
deshalb mit Recht
in seiner Schrift
darauf aufmerk-

sam, daß erst die
Erfindung DITT-
MARS aus dem
Jahre 1869, wel-
che den Übel-
stand beseitigt,
diese Art der De-

stillation zu einer allgemein brauchbaren gemacht hat.

DITTMARS Verfahren besteht einfach darin, daß
während des Destillierens ein schwacher, aber kontinuier-

¹ Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium.
Jonn 1897.

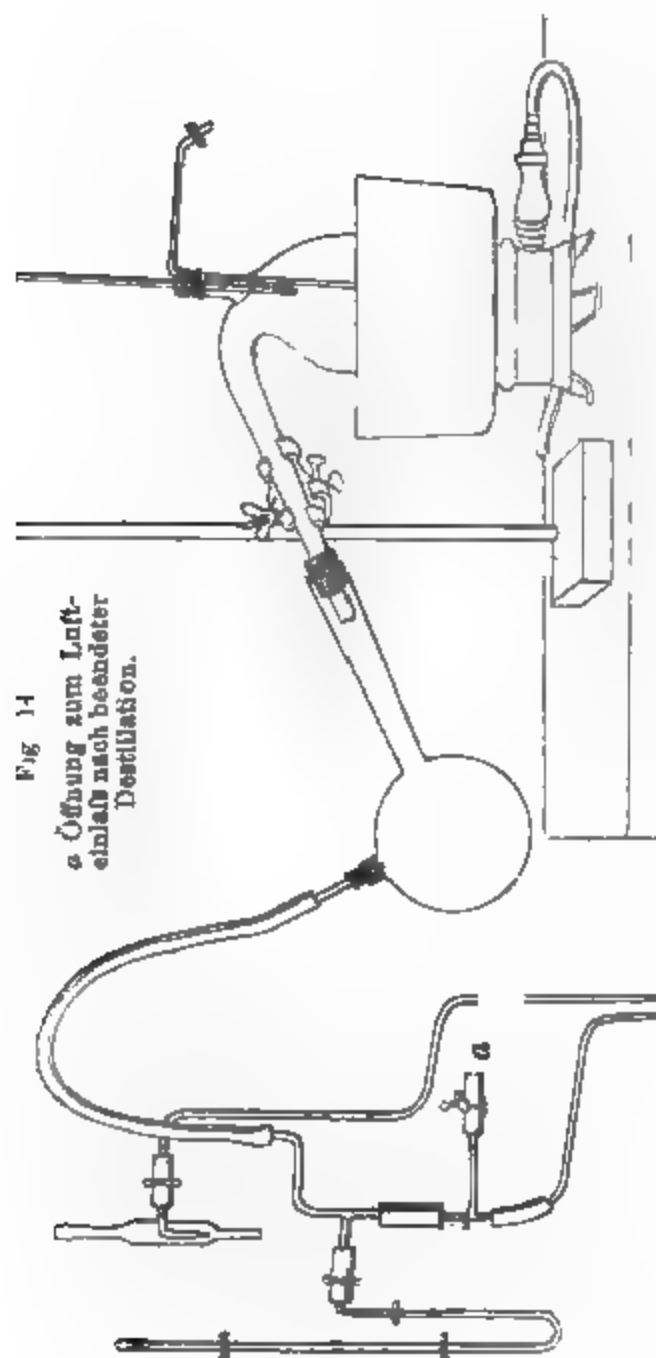


Fig. 14
a Öffnung zum Luft-
einlaß nach beendeter
Destillation.

hoher Strom trockenen Gases durch die siedende Flüssigkeit gesogen wird.

Es werden jetzt Kolben¹ gefertigt, in welchen ein geeigneter Kapillarfaden gleich eingeschmolzen ist. In Ermangelung dieser wird man durch den doppelt durchbohrten Stopfen des Rundkolbens mit seitlichem Ansatzrohr erstens das Thermometer führen, und zweitens ein Rohr, deren kapillare Spitze bis möglichst an den Boden des Kolbens reicht. Am andern Ende dieser Röhre befindet sich ein Kautschukschlauch, der einen Quetschhahn trägt, welcher so eingestellt wird, daß während der Destillation fortwährend ganz feine Bläschen durch die Flüssigkeit aufsteigen. Ist Luft ungeeignet, so läßt man Wasserstoffgas oder Kohlensäure eintreten. Man verwendete bisher des Dichthaltens halber, wenn möglich, keine Kork-, sondern nur Kautschukstopfen bei der Zusammenstellung des Apparates, doch teilt jetzt BRÜHL² mit, daß zum Dichten von solchen Korkverschlüssen dicke Kollodiumlösung die besten Dienste thut. Die Korken werden durch diese wie glasiert und absolut luftdicht. (Siehe Seite 7.)

Es empfiehlt sich nach HELL und JORDANOFF³ bei Benutzung von Kautschukstopfen das zu einer Kapillarausgezogene Rohr, durch eine besondere Klammer fest zu halten, indem es öfters vorkommt, daß diese Glasröhre während der Destillation infolge des Erweichens des Kautschuks in die Retorte hineingepreßt wird, wodurch ihre Kapillare abgebrochen und die im schönsten Gang befindliche Destillation auf das störendste unterbrochen wird.

Betreffs der Thermometer gilt das bei der gewöhnlichen Destillation bereits Gesagte.

Im allgemeinen ist es unnötig Kühler anzuwenden; man verbindet die Retorte direkt mit der Vorlage, welche man in Eiswasser legt; höchstens schaltet man ein Glasrohr als Luftkühler ein.

Die zumeist benutzten Wasserluftpumpen können bei unvorsichtiger Handhabung oder durch sonst einen

¹ B 24 597 ² B 24, 3375. — ³ B. 24. 937.

Zufall Veranlassung dazu geben, daß Wasser bis in den Apparat zurücktritt. Jedenfalls ist es gut, eine Vorrichtung einzuschalten, wie sie im Königsberger Laboratorium im Gebrauch ist, die dies Vorkommnis völlig und selbstthätig ausschließt, und die im Gegensatz zu Ventilen niemals versagen kann. Sie besteht aus folgendem. Von der Luftpumpe geht ein Rohr durch einen Stopfen bis in den Hals einer Flasche, welche Quecksilber enthält, und durch die zweite Durchbohrung des Stopfens geht ein Rohr bis unter das Quecksilber. Die Länge dieses zweiten Rohres betrage mindestens einen Meter. Mit ihm wird der zu evakuierende Apparat verbunden. Hört die Wirksamkeit der Pumpe selbst ganz plötzlich auf, so wird das Quecksilber etwa 760 mm in dem zweiten Rohr in die Höhe steigen. Da dieses aber einen Meter lang ist, kommt nichts davon in den evakuierten Destillationsapparat, dessen Inhalt somit niemals durch eine Unregelmäßigkeit der Luftpumpe gefährdet ist.

Den Druck im Apparat liest man an einem abgekürzten Quecksilberbarometer ab. Das Quecksilber desselben wird, wenn es bei unvorsichtiger Handhabung des Apparates, also beim plötzlichen Aufheben des Vacuums an die obere Glaskuppe schlägt, diese sehr häufig absprengen und umhergeschleudert werden. Eine kleine Vorrichtung hat es ermöglicht, daß dieses früher bei Benutzung des Apparates durch Ungeübte sehr häufige Vorkommen seit Jahren nicht mehr eingetreten ist. Man läßt nämlich das Glasrohr ein wenig unterhalb der Kuppe sich sehr stark verengen, so daß das Quecksilber nun nicht mehr mit voller Kraft gegen diese schlägt, sondern sich vorher durch die Verengung hindurchzwängen muß. Eben solche Einschnürung bringt man auch am Rohr dicht über dem Quecksilberspiegel in der Flasche an, damit nach Abstellung der Pumpe es nicht zu plötzlich in ihm emporschnelle.

Meistens ist es Gebrauch, bei so niedrigem Druck, als die Luftpumpe herzustellen gestattet, zu arbeiten, doch sind die Ansichten über die zweckmäßigste Erniedrigung, deren man sich bedienen soll, noch geteilt.

KRAFFT¹ empfiehlt speziell unter einem Druck von 100 mm Quecksilber zu arbeiten, in dessen Höhe geringfügige Schwankungen desselben weit weniger auf den Stand des Thermometers influieren, als bei sehr kleinen Pressionen, und unter welchem, wie er bemerkt, außerdem das im letzteren Falle bereits ganz besondere Vorsicht zu seiner Vermeidung erfordernde Stößen siedender Flüssigkeiten kaum jemals auftritt, der aber zur vollständigen Schonung vieler Körper bereits tief genug liegt. Um die Pressionen stets bis auf mindestens 0,1—0,5 mm genau im Apparat wiederherstellen zu können, schaltet er an passender Stelle zwischen Apparat und Luftpumpe eine starkwandige Flasche (Fig 15) ein, welche bei genügender GröÙe zugleich den Gang etwa ausnahmsweise unregelmäßig arbeitender Luftpumpen nahezu vollkommen reguliert, die also sozusagen als Vacuumreservoir fungieren. Kommuniziert nun dieser Raum mit der Atmosphäre (resp. einem Wasserstoffgas- oder Kohlensäuregasometer) mittelst eines mit zwei Hähnen versehenen Apparates, deren äußerer in eine feine Spitze endigt, so vermag man mit geringer Übung jeden beliebigen Stand des Manometers zu fixieren, zumal wenn man den Wasserzufluß der Pumpe schon ungefähr auf den betreffenden Druck eingestellt hat, und dieser Stand bleibt stundenlang unverändert.

Nach KAHLBAUM² jedoch gelangt man zur vollen Ausnutzung der Vorteile der Destillation im luftverdünnten Raume erst dann, wenn der Druck auf oder unter 25 mm gesunken ist.

Diese Art der Destillation war anfangs auch noch dadurch sehr unbequem, daß bei Fraktionierungen, wo um solche handelt es sich doch meistens, der Apparat für jeden Wechsel der Vorlage ganz auseinandergenommen werden mußte. Von den vorgeschlagenen Hilfsapparaten, die dies unnötig machen sollen, ist der von LOTHAR MEYER³ jedenfalls derjenige, der seine Aufgabe am besten

¹ B. 15. 1692.

² *Siedetemperatur und Druck* Leipzig 1885. S. 72.

³ B. 20. 1834.

erfüllt, zumal das Destillat nicht wie bei anderen nötig hat, durch Hähne zu passieren.

Das Gefäß *A* (Fig. 15) steht durch einen schrägen, etwa 16 mm weiten Ansatz mit dem unteren Ende des Kühlers *B* in Verbindung. In das obere, ebenfalls etwa 16 mm weite Ende von *A* ist mittelst eines guten, sehr weichen Korkes die Glasröhre *C* eingesetzt, deren unteres, schräg abgeschnittenes Ende in das untere verengte Ende von *A* bei *a* gut eingeschliffen ist. Unterhalb dieses Schliffes ist *A* wieder etwas erweitert, um dann konisch nach unten auszulaufen, wo es ebenfalls schief abgeschnitten ist. An dieses konische Ende lassen sich Vorlagekolben *D* von beliebiger Halsweite ansetzen. Das Rohr *C* ist oben rechtwinkelig umbogen, trägt im waagrechten Teile den Schwanzhahn *c* und läuft dann in einen Schlauchansatz aus. Ein ganz ähnlicher Hahn *b* ist seitwärts an *A* angesetzt. Statt dessen genügt auch ein einfacher Hahn oder gar nur ein Schlauchansatz, doch ist der Schwanzhahn nützlich für den Fall, daß ein Übersteigen der Flüssigkeit drohen sollte, dem man durch vorsichtiges Einlassen von Luft begegnen kann. Nachdem alles zusammengesetzt, werden die beiden Hähne *b* und *c* mittelst enger, dickwandiger Gummischläuche (1 bis 2 mm lichte Weite, 3 bis 4 mm Wandstärke) mit dem Dreiwegrohr *E* und dieses wieder mit Manometer, Luftpumpe etc. verbunden. Nachdem die Hähne *c*, *b* so gestellt sind, daß sie *A* und *D* mit der Pumpe verbinden, destilliert man, sobald genügend evakuiert ist. Soll eine Fraktion des Destillates abgesondert werden, so drückt man das Rohr *C* mit leiser Drehung abwärts, wodurch die Vorlage *D* von *A* abgesperrt wird. Das nachfolgende Destillat sammelt sich jetzt in *A* über dem Schliff. Um *D* wegnehmen zu können, dreht man den Hahn *c* so, daß Luft durch den Schwanz und durch *C* nach *D* einströmt. Nachdem darauf *D* entleert und gewechselt worden, wird der Hahn langsam um 90° gedreht, so daß er wieder *D* mit der Pumpe verbindet. Ist *D* ausgepumpt, so wird das inzwischen in *A* angesammelte Destillat durch Empordrehen von *C* in die

Vorlage hinabgelassen, und das ganze Spiel beginnt von neuem.

Eine weitere Unbequemlichkeit bietet die Destillation im luftverdünnten Raum, wenn das Destillat sehr rasch erstarrt. Dabei verstopft der Apparat sich leicht, da man ihn an der Stelle, wo sich Kautschukverbindungen befinden, und eine solche läßt sich ja nicht umgehen, nicht von außen anwärmen kann. Für den Fall empfiehlt ANSCHÜTZ an das seitliche Rohr des Destillationskolbens sogleich eine passend geformte Erweiterung aus Glas anzublasen, hinter welcher erst die Verbindung mit der Luftpumpe durch Stopfen erfolgt. Diese dient dann als Vorlage, und einer etwaigen Verstopfung im engeren Teil kann durch Anwärmen von außen abgeholfen werden.

Ist die von der Wasserluftpumpe in den Apparat tretende Feuchtigkeit störend, so schaltet man zwischen beiden ein mit Phosphorsäureanhydrid gefülltes Rohr ein.

Durchleiten von Dämpfen durch glühende Röhren.

Mit der Destillation verbindet sich öfters ein Durchleiten der Dämpfe und Gase durch glühende Röhren, bevor sie in den Kühler treten.

Handelt es sich darum, die Dämpfe einmal eine glühende Röhre passieren zu lassen, so erhitzt man ein eisernes Rohr, oder wenn es sein muß, auch ein Glasrohr im Verbrennungsofen und läßt durch dieses die Dämpfe hindurchgehen. Neuerdings haben KRÄMER und SPILKER¹ ein zwisehenkliges Rohr von hier abgebildeter

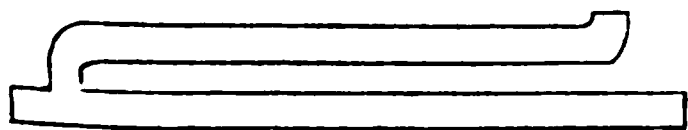


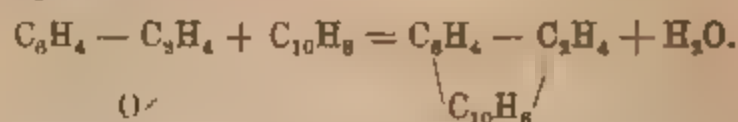
Fig. 16.

Form (Fig. 16) empfohlen, dessen unterer Schenkel in einem Verbrennungsofen erhitzt wird, während der obere wohl als Vorwärmer

dient. Bei dunkler Rotglut z. B. läßt es Cumarondampf unzersetzt durch, spaltet dagegen aus gleichzeitig durch-

¹ B. 23. 84.

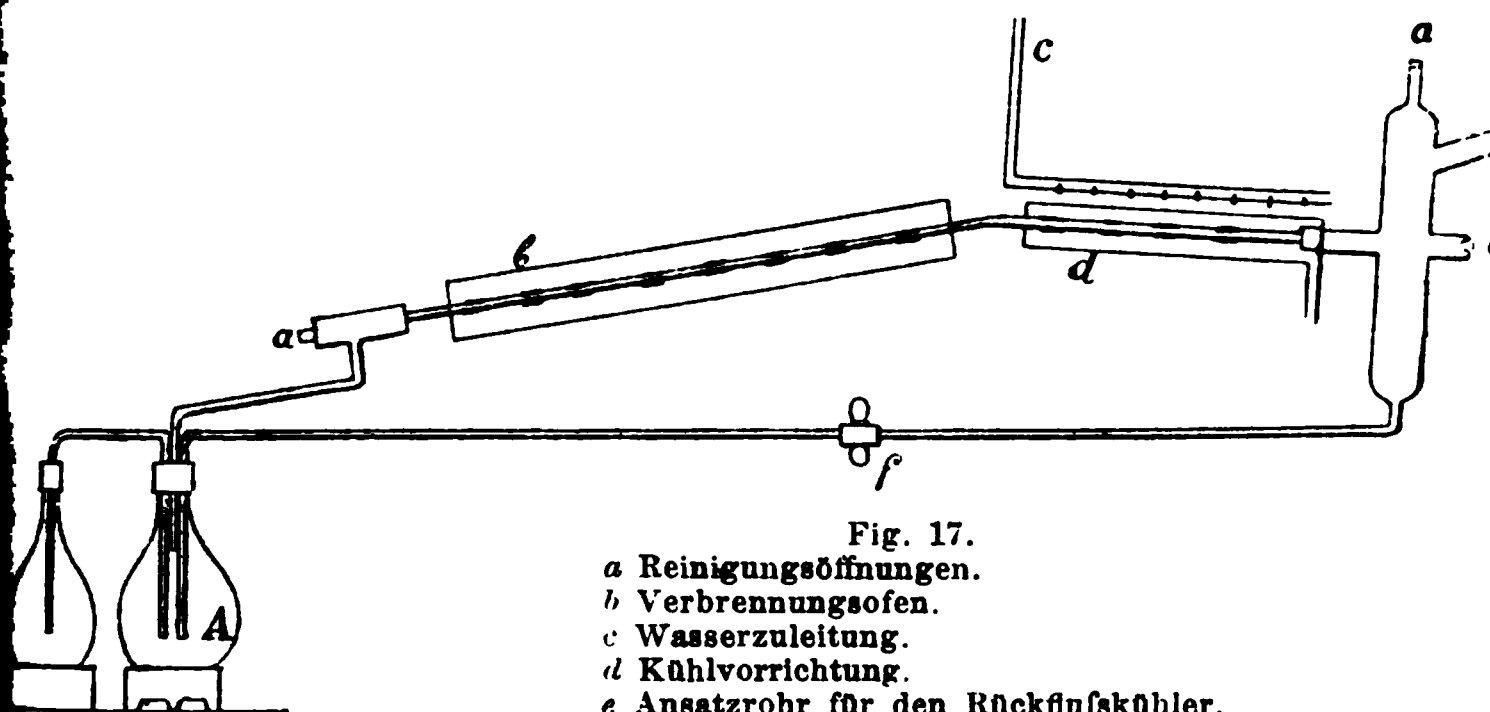
geleitetem Cumaron- und Naphtalindampf Wasser ab und liefert Chrysen



In vielen Fällen ist es nach LÜDDENS¹ vorteilhaft mit den Dämpfen zugleich Kohlensäure durch das glühende Rohr zu leiten, um ein zu langes Verweilen der Dämpfe in ihm zu vermeiden. Als er in dieser Art mit Benzoldampf verfuhr, erhielt er Diphenyl, ohne daß sich viel Kohle abschied. Handelt es sich aber darum, die Dämpfe wiederholt durch glühende Röhren gehen zu lassen, weil ein einmaliges Passieren nicht genügt, so bedient man sich etwa einer Vorrichtung von der Art, wie sie LA COSTE und SORGER² empfohlen haben. Ihr, dem früher von MICHAELIS³ für Gewinnung von Phosphenylderivaten konstruierten, ähnlicher Apparat ermöglicht es z. B. Benzoldämpfe wochenlang ohne Unterbrechung einer lebhaften Glühhitze auszusetzen. Das Benzol wird in einem geräumigen Siedekolben A (Fig. 17) erhitzt. Der Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen eine Durchbohrung ein schräg abgeschnittenes Bleirohr eingesetzt wird, welches über der Flüssigkeit im Halse des Kolbens endigt. Das obere Ende dieses Rohres wird T-förmig in ein kurzes, ziemlich weites, beiderseits offenes Bleirohr eingelötet, welches während der Apparat in Gang ist, am einen Ende durch einen mit Gummiring versehenen Glasstopfen verschlossen wird. In das andere Ende ist ein etwa 1½ m langes 2 cm weites Eisenrohr eingelötet, welches in einem schräg nach aufwärts gestellten Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt werden kann. Dieses Rohr ist in der Nähe der Stelle, wo es den Ofen verläßt, schwach nach unten gebogen und in das Ansatzrohr einer bleiernen Vorlage eingelötet. Um das Abschmelzen des Bleistutzens zu verhindern, wird der zwischen Ofen und Vorlage liegende Teil der Röhre durch Überrieselung mit Wasser gut ge-

¹ B. 8. 870. — ² Ann. 230. 5. — ³ Ann. 181. 283.

kühlt. Die Vorlage besteht aus einem kurzen, beiderseits verschlossenen, etwa 30 cm langen Bleicylinder von 6 cm Durchmesser, welcher auſser dem genannten, über der Mitte angebrachten Bleistutzen noch einen gleich weiten Ansatz auf der gegenüberliegenden Seite besitzt, in den ein schräg aufwärts gerichteter Kühler eingesetzt wird, welchen die entweichenden Gase passieren müssen. Ein drittes engeres, ungefähr 70 cm langes Bleirohr ist in den Boden der Vorlage eingelötet. An dieses letztere ist mittelst einer Kuppelung ein gleich weites Bleirohr angeschraubt, das dicht über dem Boden des Siedekolbens



endigt und die kondensierten Dämpfe nach diesem zurückführt. Der Siedekolben steht auſserdem noch mit einem zweiten leeren Sicherheitskolben durch ein doppelt rechtwinkelig gebogenes Glasrohr in Verbindung, welches in beiden Gefäſsen bis auf den Boden reicht. Vom oberen Ende des Kühlers führt ein langes, abwärts gerichtetes Glasrohr zu einem zweiten Sicherheitskolben, der auſserdem noch mit einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten Waschflasche verbunden ist, durch welche die Gase austreten müssen.

Destillation unter Überdruck.

Eigentliche Apparate für Destillationen unter Überdruck sind für Laboratoriumszwecke bisher nicht konstruiert worden.

Mit dem von KREY¹ für die Technik hergestellten hat ENGLER Versuche im großen angestellt und ist, von Fettsubstanzen ausgehend, zu Petroleumkohlenwasserstoffen gelangt.

Zu einigen Parallelversuchen im Laboratorium² bediente er sich im stumpfen Winkel gebogener Glasröhren, deren jede, mit ca. 30 g Substanz beschickt, zugeschmolzen und derart in einen Digestor eingesetzt wurde, daß der leere, nach abwärts geneigte Schenkel herausragte. Nach vierstündigem Erhitzen auf ca. 350° wurden die Röhren herausgenommen, die Gase herausgelassen und diese Operation so oft wiederholt, bis die Reaktion durch Bildung eines genügend leichtflüssigen Produktes beendet schien. Die Reaktion war dabei ganz ähnlich der im KREYSchen Apparate verlaufen.

Siedepunktsbestimmung kleiner Mengen Flüssigkeit.



Fig. 1b

SIWOLOBOFF³ empfiehlt für den Zweck folgendes Verfahren, welches den Siedepunkt selbst eines Tropfens einer reinen Verbindung zu bestimmen gestattet.

Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit in eine Glasröhre, deren Ende vorher ausgezogen und zugeschmolzen wurde. Darauf führt man in dieselbe ein Kapillarrohrchen ein, welches bei A zugeschmolzen ist, wodurch man in die Flüssigkeit ein kleines Bläschen Luft bringt.

Die so zubereitete Glasröhre, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, befestigt man an ein Thermometer und verfährt dann so, wie zur Bestimmung des Schmelzpunktes (siehe dort).

Ehe der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit erreicht wird, entwickeln sich aus dem Kapillarrohrchen einzelne Luftbläschen, wie dies gewöhnlich beim Anfang des Siedens

¹ D. R.-P. 37728 — ² B. 21, 1818 — ³ B. 19, 795

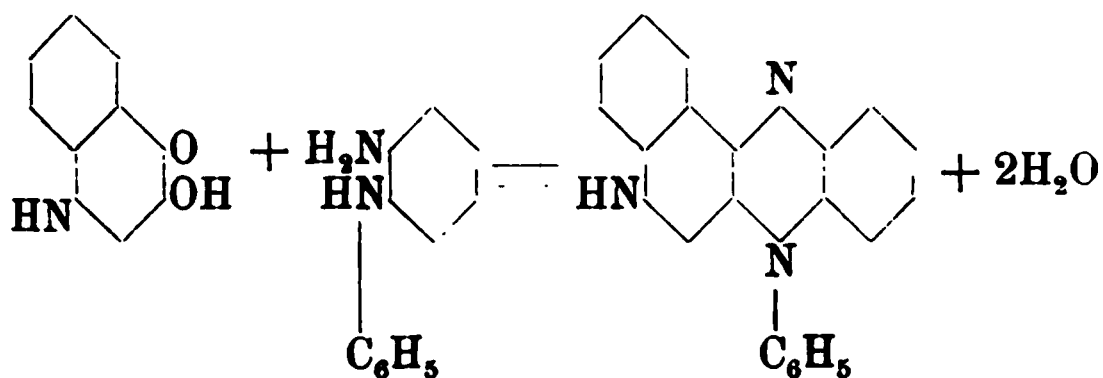
einer Flüssigkeit der Fall ist, die sich dann sehr rasch vermehren und zuletzt einen Faden kleiner Dampfbläschen bilden. Dies ist der Moment, in welchem das Thermometer genau den Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit anzeigt. Die Bestimmung muß einige Male wiederholt und das Mittel genommen werden. Die Kapillare hindert den Siedeverzug der Flüssigkeit und ist für jeden Versuch zu erneuern.

Auch von anderen sind Apparate für diesen Zweck angegeben worden, so von MAIN,¹ von HASSELET,² von SCHLEIERMACHER.³

Einschlufsröhren.

Will man Körper bei einer höheren Temperatur auf einander wirken lassen, als die Flüchtigkeit des einen von ihnen zuläßt, so muß man sie mit seltenen Ausnahmen (siehe Seite 23) in geschlossenen Apparaten erhitzen. Metallene Apparate für den Zweck, Autoklaven oder in kleinerem Zustande Druckflaschen genannt, brauchen hier nicht beschrieben zu werden. Ihre Anwendung ergibt sich aus ihrer Konstruktion.

KEHRMANN und MESSINGER⁴ erhitzten z. B. 5 g Oxynaphtochinonimid mit der äquimolekularen Menge Amidodiphenylamin, 5 ccm Eisessig und 300 ccm Alkohol in Druckflaschen 48 Stunden in siedendem Wasser, und erreichten so die Synthese des Rosindulins.



Doch wird in den Laboratorien in den weitaus meisten Fällen nicht in metallenen Apparaten, sondern einfach in Glasröhren gearbeitet.

¹ Ch. N. 35. 59. — ² Z. A. 18. 251. — ³ B. 24. 944. — ⁴ B. 24. 587.

Solche sogenannte Einschlußröhren halten, wenn sie richtig behandelt werden, einen bedeutenden Druck aus ohne zu springen. Kaliglas ist dem Natronglas vorzuziehen, aber nicht unbedingt nötig. Auch ersteres ist eben namentlich gegen die Einwirkung von Wasser bei

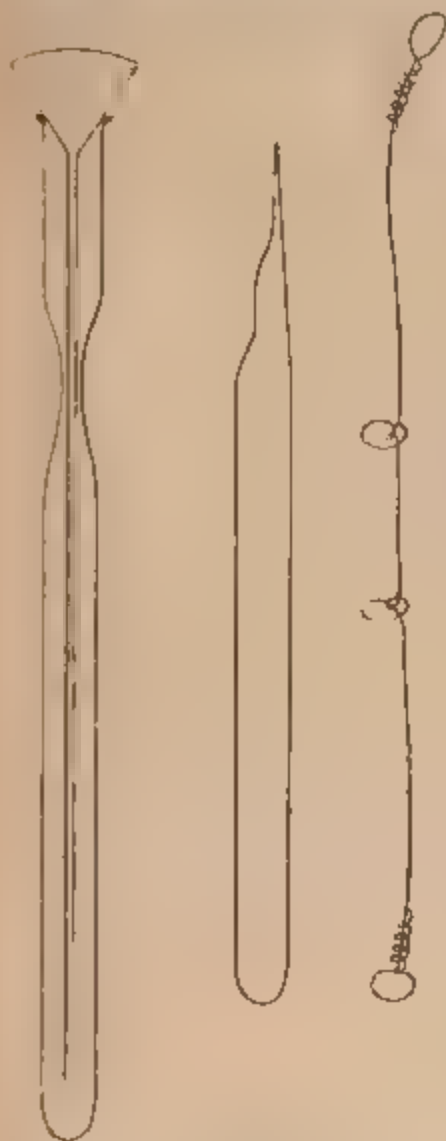


Fig. 19

Beim Herausziehen des Trichters vermeidet man sorgfältig die Wand des Rohres an der zuzuschmelzenden Stelle zu verunreinigen, weil sonst das Zuschmelzen oft ganz unmöglich wird. Dieses führt man so aus, daß man die verengte Stelle zu einer kapillaren Spitze aus-

hoher Temperatur durchaus nicht unempfindlich. So teilt HOPPE SEYLER¹ z. B. mit, daß, nachdem er ein 30 cm langes Einschlußrohr aus bestem Kaliglas 6 Stunden mit Wasser auf 180 bis 200° erhitzt hatte, die innere Oberfläche der Röhre durch einen weißlichen Überzug getrübt erschien, und daß das Wasser geringe, aber ganz wohl bestimmbare Mengen von Alkalien aufgenommen hatte.

Handelt es sich um feste Körper, so füllt man diese in das bereits auf einer Seite geschlossene Rohr und schmilzt es zu. Bei Flüssigkeiten zieht man die nach der Beschickung zuzuschmelzende Seite etwas aus und füllt das Rohr, indem man dieselben durch einen Trichter mit langem dünnen Halse einlaufen läßt. Es hängt ganz von dem beim Erhitzen zu erwartenden Druck ab, wie weit die Röhren gefüllt werden.

¹ Z. 13. 73. Siehe auch B 25. 2494.

sieht, ohne daß das Glas an der Stelle gar zu dünnwandig wird.

Das Öffnen der Rohre, nachdem sich die Reaktion in ihnen vollzogen, ist eine Operation, welche stets mit Vorsicht zu geschehen hat. Stets hat man bei demselben völliges Erkalten abzuwarten. Können sich im Rohre leichtflüchtige Körper wie Chlormethyl gebildet haben, so ist es gut, es vor dem Öffnen mit Eis zu kühlen. Sind die in demselben etwa entwickelten Gase nicht weiter zu berücksichtigen, so öffnet man es so, daß man es mit Ausnahme der Spitze in ein Tuch schlägt, in einen Retortenhalter zwingt und hierauf eine Flamme unter die Spitze stellt. Sobald das Glas erweicht, öffnen die Gase das Rohr und strömen, wenn der Druck nicht übermäßig war, aus, ohne etwas vom Inhalt des Rohres mitzureißen.

Übermäßigen Gasdruck vermeidet man so, daß man nicht auf einmal alle gaserzeugende Substanz in das Rohr giebt. Veranlaßt Brom z. B. eine Entwicklung von Bromwasserstoffgas, so giebt man etwa nur $\frac{1}{3}$ der im ganzen nötigen Menge hinein, öffnet nach vollendeter Reaktion das Rohr, giebt nun das zweite Drittel zu, schmelzt wieder zu u. s. f. Wird die starke Gasentwicklung durch Erhitzen auf sehr hohe Temperatur veranlaßt, so erhitzt man zuerst beispielshalber nur auf 200° , läßt nach dem Erkalten den Druck heraus und fährt nun erst mit dem Erhitzen des wieder geschlossenen Rohres fort. Hat man Druck im Einschlußrohr zu erzeugen, ohne mit der Temperatur besonders hoch gehen zu können, so giebt man in dasselbe mit den zur Reaktion zu bringenden Körpern zugleich eine indifferente niedrig siedende Flüssigkeit wie Äther, Aceton, Chloroform.

Nach STÄDEL¹ geschieht speziell bei viel Bromwasserstoff enthaltenden Röhren das Öffnen im Vorzug vor allen anderen Methoden so, daß man die Spitze der-

¹ Ann. 195. 190

selben unter Wasser anfeilt. Nach dem Anfeilen leeren sich die Röhren durch eine äußerst kleine Öffnung ohne jeglichen Verlust, wobei ihm, trotz häufiger Wiederholung, nie ein Unfall begegnete. Erst nach dem Durchströmen der Gase bricht man die Spitze teilweise ab, um den Inhalt des Rohres entleeren zu können.

Ist derselbe fest, aber in irgend einem Lösungsmittel nicht gar zu schwer löslich, so bekommt man ihn am besten, nämlich ohne jeden Schaden für das Rohr heraus, daß man dieses mit dem Lösungsmittel



Fig. 20

und es in einem weiten Becherglas umgedreht, so daß die Spitze unter dem Lösungsmittel steht. Durch die Einwirkung des Lösungsmittels auf den Körper des Rohres bildet sich eine Lauge, welche durch die Schwerkraft hinuntersinkt, während die Lösung wieder weniger gesättigtes Lösungsmittel an ihn herantritt und ihn in kurzer Zeit selbstthätig gänzlich löst.

Das Öffnen von Röhren in verschiedenen Zuständen habe ich nur einmal erfunden. ERNHORN¹ berichtet, nachdem er 10 g Nitrozimmtsäure in 100 g Eisessig, der bei 0° mit wasserstoffgas gesättigt war, unter häufigem Umschütteln im Wasserbade bis zur getretenen Lösung erwärmt hatte, das warme Rohr sofort öffnete, damit die überschüssige Bromwasserstoffsäure

nachteilig auf das entstandene Additionsprodukt einwirken könnte.

Entweichen beim Öffnen eines zugeschmolzenen Rohres Gase, die man untersuchen will, so fängt man es in einem Gasometer von passender Größe auf und leitet dann durch Absorptionsapparate, die mit ammoniakalischer Silberlösung, verdünnter Salzsäure, Ferrosulfatlösung

¹ B. 16. 2208.

Brom unter Wasser, Kalilauge oder Barytwasser beschickt sind. In der ammoniakalischen Silberlösung erzeugen Acetylen, Allylen etc. Niederschläge, die nach dem Trocknen, welches im Vacuum erfolgen muß, sehr explosiv sind. Zu ihrer Analyse zersetzt man abgewogene Mengen im Porzellantiegel mit Salzsäure. Salzsäure bindet Ammoniak und flüchtige Basen. Das Brom löst man mittelst verdünnter kalter Kalilauge. Hinterbleibt ein Öl, so ist dieses ein Additionsprodukt von Brom und ungesättigten Verbindungen. Barytwasser, an dessen Stelle auch mit Ammoniak versetzte Chlorbariumlösung treten kann, ergiebt Kohlensäure. Ferrosulfatlösung absorbiert Stickoxyd. Das unabsorbiert Austretende kann sicher nur durch quantitative Analyse bestimmt werden, läßt sich aber im allgemeinen aus der Zersetzungsgleichung entnehmen und durch qualitative Reaktionen feststellen.

CARLUS¹ empfiehlt für Röhren mit starkem Druck, wenn die Gase aufgefangen werden sollen, folgendes:

In ein Meßrohr, welches mit Wasser gefüllt ist, wird ein Gummischlauch bis über die Mitte hinauf eingeführt. Das untere Ende des Schlauches wird fest auf ein gebogenes kurzes und weites Glasrohr aufgesetzt, dessen zweiter nach oben gerichteter Schenkel einen kurzen Gummischlauch trägt, in welchen die Spitze des Versuchsröhrchens unter der Sperrflüssigkeit fest eingeschoben wird, so daß das kapillare Ende des Rohres bis in die gebogene Glasröhre hineinreicht. Aus der nun vorsichtig abgebrochenen Spitze des Rohres strömt dann sehr heftig ein Teil der Gase aus, während zugleich fast alle Flüssigkeit mit ausgetrieben wird.

SALKOWSKI² hat genaue Angaben gemacht, in welcher Weise Ammoniak, welches für analytische Zwecke (z. B. Harnstoffbestimmung nach BUNSEN) quantitativ aus Einschlussröhren herausgebracht werden muß, aufgefangen werden kann.

Will man im zugeschmolzenen Rohr Chlor oder Ammoniak entwickeln, so verfährt man für die Chlor-

¹ Ann. 169. 319. — ² Z. 4. 464.

entwicklung so. Man übergießt die Substanz nach dem Einfüllen mit Salzsäure und bringt darüber einen Baug aus Glaswolle. Auf diesen kommt trockenes Kaliumchlorat, Kaliumbichromat oder Braunstein.¹ Nach dem Zerschmelzen des Rohres und Einlegen desselben in den Explosionssofen beginnt alsdann die Chlorentwicklung.

Zur Ammoniakentwicklung dient das Chlorzinkammoniak oder Bromzinkammoniak, die mit Chlor- oder Bromammonium gemischt werden. Auch kann man sich des Chlorcalciumammoniaks bedienen. So liefert ein Gemisch von 1 Teil α m-Xylenol, 3 Teilen Bromzinkammoniak und 1 Teil Bromammonium, durch 40 Stunden auf 340° erhitzt, Xylidin² in einer Ausbeute von etwa 25%, und SEYEWITZ³ konnte durch dreistündiges Erhitzen von Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ mit 4 Tln Chlorcalciumammoniak im Einschlussrohr auf 300° 60% derselben in Methylphenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ überführen.

Man erhält Chlorzinkammoniak⁴ nach MERZ und MÜLLER, indem man durch in einer Retorte geschmolzenes Chlorzink ganz trockenes Ammoniakgas leitet, welches unter Temperaturerhöhung rasch absorbiert wird. Nach eingetretener Sättigung lässt man im Gasstrom erkalten. So dargestellt, bildet es eine durchsichtige, feste an der Luft nicht zerfließliche Masse von der Zusammensetzung $ZnCl_2(NH_3)_2$. Ein Zusatz von Salmiak ist vorteilhaft, weil er der Bildung von Zinkoxychlorid bei etwaiger teilweiser Zersetzung des normalen Chlorids entgegenwirken muß. Bromzinkammoniak wird in derselben Art dargestellt, nur ist es hygroskopisch. Seine Zusammensetzung ist ganz entsprechend $ZnBr_2(NH_3)_2$.

Will man den Druck in Einschlussröhren bestimmen, so kann man sich des von REYCHLER⁵ angegebenen Verfahrens bedienen. Ein dünnes Glasröhrchen von etwa 40 cm Länge wird an einem Ende auf einer Länge von 4 bis 5 cm auf der inneren Wand versilbert, sodann in der Mitte umgebogen und bis zu einer gewissen Höhe in

¹ Ann 255. 370. — ² B. 20 1039. — ³ Cr 109 816

⁴ B. 19 2902 — ⁵ B. 20 2461

Quecksilber gefüllt. Nach dem Zuschmelzen des Röhrchens am versilberten Ende wird das Quecksilber in dem offenen Schenkel mit einer schützenden Schicht eines Kohlenwasserstoffs bedeckt. Nachdem man die Länge L der Luftsäule AB gemessen, die Temperatur t und den Luftdruck P abgelesen hat, wird der Apparat in die schon mit den zu verarbeitenden Substanzen beschickte Röhre geschoben, worauf deren Zuschmelzen erfolgt. Durch den im Rohr entwickelten Druck steigt in dem geschlossenen Schenkel des Druckmessers das Quecksilber und löst das Silber von der Wand bis zu einer Höhe C . Nach der Operation wird der Druckmesser herausgenommen und das Stück $AC = L'$ gemessen, welches dem Maximaldruck entspricht. Bei der Temperatur t' des Heizbades steigerte sich der Druck in der Röhre bis zu P' -Millimeter Quecksilber. Die Dampfspannung des Quecksilbers wird h' -Millimeter.



Fig. 21.

Man berechnet den Druck nach der Formel

$$P' = \frac{L \cdot P \cdot (1 + \alpha t')}{L' (1 + \alpha t)} + h' \text{ mm Quecksilber.}$$

Diese Methode der Druckbestimmung gilt allerdings nur angenähert, da die Länge L' nicht immer sehr deutlich zu erkennen ist. Die Versilberung ist sehr sorgfältig herzustellen, und der Apparat soll wenigstens in schräger, besser noch in vertikaler Stellung aufgestellt werden.

Des Vergleiches halber in Autoklaven angestellte Versuche ergaben die Bestätigung des so bestimmten Druckes durch das Manometer des Apparates.

Sehr zu empfehlen ist die DRECHSELSche Methode zur Anstellung von Versuchen im Einschlussrohr im kleinen.¹

Versuche im zugeschmolzenen Rohr von den gebräuchlichen Dimensionen erfordern viel Material, welches häufig genug durch Explosionen verloren geht. Man kann aber Vorversuche mit wenigen Milligrammen anstellen, indem

¹ J. pr. Ch. 135. 422.

man als Einschmelzrohr eine gewöhnliche Glasröhre etwa 3—4 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke benutzt. Die Röhre wird an einem Ende zugeschmolzen, nach dem Erkalten beschickt und nunmehr zu einer langen dünnwandigen Kapillare ausgezogen. Die eigentliche Rohrlänge soll nach dem Ausziehen nicht mehr 5—6 cm betragen; der Kapillare giebt man dagegen eine Länge von 10—15 cm. Zum Erhitzen setzt man das fertige Rohr in ein weites und langes Probierrohr, mittelst eines der Länge nach in der Mitte durchschnittenen schlecht schließenden Korkstopfens fest ein, so dass das untere Ende etwa 1—1,5 cm vom Boden des Probierröhrchens entfernt bleibt, in letzteres giebt man eine nach der Temperatur zu wählende Flüssigkeit in solcher Menge, daß das Versuchsröhrchen etwa zur Hälfte hinragt, und erhitzt dieselbe zum Kochen, wobei man die Flamme so reguliert, daß das ganze Versuchsröhrchen nebst einem Stück der Kapillare von den Dämpfen überspült werden, ohne daß jedoch letztere den Kork berühren könnten. Das Ganze stellt man zweckmäßig unter einen Abzug und läßt dessen Fenster herunter. Da die gläsernen Gasleitungsröhren erfahrungsmäßig einen hohen Druck aushalten, hat man Explosionen wenig zu fürchten; selbst wenn sie aber selbst z. B. während des Erhitzens im Schwefelwasserstoffdampf eintreten, so sind die Folgen ganz unbedeutend. Hat man sich durch solche Versuche im kleinen über den Verlauf der Reaktion orientiert, so ist es natürlich hernach viel leichter, für Versuche in größerem Maßstabe die erforderlichen Vorkehrungen zu treffen.

Das Erhitzen der Einschlussröhren erfolgt in eisernen Röhren, die im Explosionsofen erhitzt werden. Da man sie nach beendeter Reaktion leicht und ohne Gefahr des nachträglichen Zerspringens aus ihren Schutzröhren wieder herausziehen kann, legt man um jedes von ihnen einen dünnen Messingdraht in der in Figur 18 angegebenen Art.

An den Explosionsöfen sind nach BABO¹ folgende Anforderungen zu stellen:

¹ B. 13 1219.

1. Er muß ermöglichen mehrere Röhren in den üblichen Dimensionen auf Temperaturen zu erhitzen, welche sich dem Siedepunkte des Quecksilbers nähern, und es müssen hierbei die einzelnen Röhren möglichst gleichmäßig erhitzt werden.

2 Die angewendeten Temperaturen müssen gemessen werden können, und soll der Apparat so eingerichtet sein, daß ein gewisses Maximum nicht überschritten wird.

3. Findet Explosion einer Röhre statt, so dürfen die anderen möglichst wenig in Mitleidenschaft gezogen werden; ebensowenig darf hierbei eine Gefahr für den Experimentator entstehen.

4. Soll der Gasverbrauch ein möglichst geringer sein, und die Temperatur durch die überall vorkommenden Schwankungen im Gasdruck keine wesentliche Änderung erleiden. Es ist zu empfehlen, Gasdruckregulatoren einzuschalten.

Diese werden, um das beiläufig zu erwähnen, auch für Luftbäder und ähnliche Zwecke gute Dienste leisten. MEYER¹ empfiehlt ganz besonders die so sehr handlichen, aus Metall bestehenden GIROUDSchen Rheometer, BECKMANN² den ELSTERSchen Membran-Regulator.

Explosionsöfen müssen unter Abzügen aufgestellt werden, damit die bei einer Explosion auftretenden Dämpfe keine Unzuträglichkeiten veranlassen.

Da sich Explosionen von Einschlufsröhren nicht vermeiden lassen, begnügt man sich für gewöhnlich damit, dafür zu sorgen, daß sie gefahrlos verlaufen, doch hat man sich auch bemüht, sie an und für sich unmöglich zu machen.

Schon HITTORF³ bettete das Einschlufrohr, in das er Phosphor mit Blei zusammen gegeben hatte — aus welchem letzterem der erste nach dem Erkalten in Krystallen erhalten wurde —, in gebrannter Magnesia in eine eiserne an beiden Enden durch Verschraubungen verschließbare Röhre, und erhitze diese im direkten Feuer, und BUNSEN empfahl für seine Methode der Stickstoffbestimmung, circa

¹ B. 17. 478. — ² Z. P. 4. 546 — ³ Poggend Ann. 126 193.

0,3 g Substanz mit 5 g Kupferoxyd in ein trockenes, mit Wasserstoff gefülltes Einschlussrohr zu füllen, dieses in eine mit Gipsbrei gefüllte Form zu legen, und letztere nach dem Trocknen eine Stunde lang auf dunkle Rotglut zu erhitzen.

WÖHLER¹ benutzte die sich ihm bietende Gelegenheit Röhren auf 150° in einem mit etwa 5 Atmosphären Überdruck arbeitenden Dampfkessel zu erhitzen. Da seine Röhren mit wässrigen Lösungen beschickt waren, war keine Explosion möglich, weil hierbei die Gefäße auswendig und inwendig fast dem ganz gleichen Drucke ausgesetzt waren.

Jetzt verfährt man etwa folgender Art. Das gläserne Einschlussrohr bringt man in ein weiteres, außerordentlich starkes, gut verschraubbares Eisenrohr und füllt den Zwischenraum mit Wasser aus, das durch eine Druckpumpe, welche bis zu 200 Atmosphären zu gehen gestattet, zusammengepresst werden kann. Die Erwärmung erfolgt durch Elektroden, die in dem Wasser sich befinden. Indem man nun den sich im Einschlussrohr entwickelnden Druck ungefähr zu berechnen sucht und den Druck des Wassers auf die gleiche Höhe bringt, vermindert man die Möglichkeit der Explosion außerordentlich. Da die Vorausberechnung des Druckes ziemlich problematisch erscheint, auch der kritische Druck seine Rolle spielt, schließt die Vorrichtung trotzdem nicht jede Gefahr aus, und wirklich ist in einem holländischen Laboratorium ein ungefähr in der angegebenen Art hergerichteter Apparat durch eine übermäßige Entwicklung von Bromwasserstoff zerstört worden.

Daher wird das Bestreben das Arbeiten mit Einschlussröhren zu vermeiden, ganz abgesehen von seiner Unbequemlichkeit, stets vorherrschen, und es ist gewiß erfreulich, wenn es hinsichtlich mancher Gruppenreaktionen zum Ziele führt. So wurde angenommen, daß die Abspaltung der Sulfogruppe jener aromatischen Verbindungen, die sich überhaupt dafür eignen, nur mittelst Salzsäure

¹ Ann. 103. 117 (1857).

Einschlußrohr möglich sei; doch hat TURNER¹ jetzt B. gezeigt, daß, wenn man eine Lösung von Orthonitroanilinsulfosäure mit dem dreifachen Gewicht einer Schwefelsäure von 67–68% noch eine halbe Stunde lang nach getretener Lösung kocht, hernach aus dieser in Folge Abspaltung der Sulfogruppe Orthonitroanilin in vorzüglicher Ausbeute erhalten wird.

Entfärbung von Flüssigkeiten.

Schon im vorigen Jahrhundert hatte LOWITZ die entfärbende Kraft der Kohle erkannt.

Für Laboratoriumszwecke benutzt man am besten reine Blutkohle. SKRAUP² warnt besonders vor eisenhaltigen Apparaten.

Die Entfärbung wird durch Kochen der Flüssigkeit mit der Tierkohle, das manches Mal stundenlang fortgesetzt werden muß, bewirkt.³ Zu beachten ist, daß die Kohle nicht unbeträchtliche Mengen von Substanz festhält. Nach LIEBERMANN⁴ wird z. B. harnsaures Kalium stark in ihr zurückgehalten, ebenso Salze aromatischer Säuren, und zerlegt sie sogar alle fettsauren Salze derart, daß die Säuren im Filtrat nachweisbar sind; und nicht anders wirkt sie auf die Salze von Alkaloiden, z. B. auf essigsaures Morphinum und citronensaures Koffein. Diese Assoziationserscheinungen treten aber nur in wässrigen, nicht in absolut alkoholischen Lösungen auf.

Auch lehrt die Erfahrung immer wieder von neuem, daß feingepulverte Kohle, namentlich Blutkohle, in geringer Menge mit durch die Filter geht.⁵ Man soll deshalb niemals Substanzen zur Elementaranalyse benutzen, die in Lösungen krystallisierten, die durch Kohle entfärbt werden, sondern sie hernach noch einmal umkrystallisieren

¹ B. 25. 968. — ² M. Ch. 1. 185. — ³ Ann. 240. 169.

⁴ Sitzungsberichte der Wiener Akad. 1877. 2. 331.

⁵ Es sei in dieser Beziehung auch an LIEBIG'S Erfahrungen mit dem Allantoin erinnert. Siehe in dessen Lebensbeschreibung 23. B. 819.

und filtrieren, bei welcher Gelegenheit die Reste der Kohle dann zurückbleiben. Indem man nun die zuerst benutzte Kohle mit Alkohol z. B. auskocht und diesen zum Umkrystallisieren benutzt, gewinnt man zugleich den grössten Teil der Substanz wieder, die sonst an der Kohle haften geblieben wäre.

Nach HEINTZ¹ soll, wenn Kohle nicht mehr wirkt, noch manches Mal Bolus alba helfen können.

Manche Körper werden von der Kohle so stark zurückgehalten, daß man sie mit ihrer Hülfe geradezu gewinnen kann. HOPFF hat wohl zuerst angegeben, daß die Holzkohle, sowie auch besonders die Tierkohle, den Auskochen mancher Pflanzenstoffe entweder schon in der Kälte oder doch sicher während des Siedens das bittere Prinzip entziehe. Nach KROMAYER² eignet sich aber die Knochenkohle zur Entbitterung solcher Auszüge am besten und zwar im feingekörnten Zustande, weil nur dann ein leichtes und rasches Auswaschen möglich ist, während die gepulverte Kohle nach dieser Richtung hin manche Uebelstände zeigt. Zur Entfernung ihrer etwa anhaftenden ammoniakalischen Produkte ist sie vorher anhaltend in Wasser auszukochen und dann frisch auszuglühen.

Aus 300 g Kalmuswurzel gewann THOMS³ so 0,29 g Bitterstoff, und GEUTHER⁴ verfuhr derart, daß er den Auszug dieser Wurzel so lange mit Tierkohle kochte, bis der Geschmack erwies, daß diese allen Bitterstoff der Lösung aufgenommen hatte. Alsdann trocknete er die Kohle und entzog ihr ihn wieder durch Auskochen mit Alkohol von 99%.

Außer durch Tierkohle entfärbt man auch durch schweflige Säure; KNORR⁵ entfärbte z. B. so die methanolische Lösung des 1-Phenyl-2,3 dimethyl (5) pyrazolons (Antipyrin). Auch entfärbt der Zusatz weniger Tropfen einer Lösung von Kaliumpermanganat viele Flüssigkeiten vollständig.

¹ Ar. 1876. 390.

² Die Bitterstoffe Erlangen 1861. S. 1.

³ Ar. 1886. 486.

⁴ Ann. 240. 94.

⁵ B. 17. 549.

Ein ganz anderes Verfahren der Entfärbung ist das Ausfällen der Farbstoffe mit Bleizuckerlösung, die, wenn in genügender Menge zugesetzt, fast alle diese niederschlägt. Zumeist wird so verfahren, daß man der zu entfarbenden neutralen oder alkalischen, wässerigen oder alkoholischen Flüssigkeit - basisches Bleiacetat giebt - übrigens auch mit seinem fünf- bis sechsfachen Gewicht an alkoholischem Ammoniak eine klare Lösung - so lange von der neutralen oder basischen Bleiacetatlösung zusetzt, bis das Filtrat hell, wenn erreichbar, wasserhell, erscheint. Dieses wird alsdann durch Schwefelwasserstoff oder genaue Zugabe von Schwefelsäure wiederum entbleit. Manches Mal reißt der Schwefelbleiniederschlag den Rest des Farbstoffes mit nieder.¹

Aber man vergesse nicht, daß das basische Bleiacetat außer Farbstoffen auch viele andere indifferente Verbindungen aus den Lösungen ausfällt, so z. B. alle Glukoside. Nach SCHMIEDEBERG² werden in der Regel Gummi und Pflanzenschleim schon durch das neutrale essigsaure Blei, früher durch Bleiessig gefällt, während die löslichen Kohlenhydrate in wässriger Lösung weder mit dem einen noch mit dem anderen einen Niederschlag geben; erst nach Zusatz von Ammoniak fallen sie als Bleiverbindungen aus.

Neben den Zuckern vorhandene Substanzen vermögen diese Verhältnisse aber etwas zu verschieben; so hat BRÜCKE³ bekannt gegeben, daß, obgleich also Bleiessig allein in reinen Glukoselösungen keinen Niederschlag erzeugt, dennoch eine **geringe** partielle Fällung mit diesem aus künstlichen und pathologischen Zuckerharnen⁴ erhalten wird.

¹ B. 24. 4216. - ² Z. 3. 114. - ³ Ar. 1880. 447. ¶

⁴ Dies ist natürlich von Wichtigkeit für die so außerordentlich oft auszuführende Bestimmung des Zuckergehaltes von Harnen mittelst des Polarisationsapparates, zu welchem Zwecke ein sehr großer Teil von ihnen entfärbt werden muß, nachdem man etwa gleichzeitig vorhandenes Eiweiß, weil es links dreht, vorher durch Kochen entfernt hat. Der Zusatz von Bleiessig hat natürlich in einem bestimmten Maßverhältnis zu erfolgen, um die durch ihn bewirkte Verdünnung in Rechnung zu ziehen. Da aber nach BRÜCKE durch ihn etwas Zucker ausgefällt wird, ist kein Grund,

An Stelle des vorhin erwähnten Ammoniakzusatzes können auch andere Basen treten. So fällte FISCHER¹ die Ribose als Bleiverbindung so aus ihrer Lösung, daß zu dieser einen Überschuß von basischem Bleisalz und alsdann eine zur Ausfällung dieses Bleies genügende Menge Barytwasser setzte. Durch Zerlegung des ausgewaschenen Niederschlages mit Schwefelsäure und Eindampfen des auf diesem Wege erhaltenen Filtrats kam dann zur fast aschefreien Ribose.

Wie man sieht, ist die Behandlung von Lösungen in Bleiessig behufs Entfärbung noch weit mehr als die mit Tierkohle zugleich zur Darstellung von Körpern geeignet und gerade manche Farbstoffe sind allein auf diese Art durch Wiederabscheidung aus ihrer Bleiverbindung gewinnbar.

Ihre Darstellung auf diesem Wege braucht aber nicht ausschließlich durch Bleiacetat oder Bleiessig zu erfolgen. Wenn auch das erstere Agens z. B. das Hämatoporphyrin aus Urinen völlig ausfällt, thut man doch besser nach SALKOWSKI,² es durch eine Mischung von gleichen Teilen Barytwasser und 10%iger Baryumchloridlösung niederzuschlagen, weil es aus dem so gewonnenen Niederschlag mittelst salzsäurehaltigen Alkohols hernach leicht in reinem Zustande erhalten werden kann.

Filtrieren.

Für das Filtrieren gilt das von anorganischen Arbeitern her bekannte Verfahren.

Asbestfilter³ stellt man übrigens nach CASAMAJOR folgender Art her: Der Asbest wird durch ein grobes

sich in diesem Falle statt des neuen Bleiessigs nicht der bequemeren, von jeder Rechnung freien Entfärbung durch kräftiges Schütteln mit ein wenig Tierkohle (womöglich ausgewaschene Blutkohle) zu bedienen, der man allerdings nachsagt, daß auch ein wenig Zucker zurückhalte

¹ B. 24, 4220. ² Z. 15 286 ³ Ar. 1883, 377.

Drahtsieb gerieben, der durchfallende Teil auf einem feinen Sieb durch aufströmendes Wasser von den feinsten Partikelchen getrennt, der zurückbleibende Asbestbrei im Becherglas mit starker Salzsäure ausgekocht, auf dem Trichter mit durchlöcherter Platinkonus mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen in einem Porzellan-egel geglüht. Zur Beschleunigung des Filtrierens bedient man sich auch hier der Luftpumpen.

Bei organischen Arbeiten kommen aber viele Niederschläge in größeren Mengen vor, die sich weder durch Dekantieren auswaschen, noch an der Pumpe absaugen lassen.

In solchen Fällen koliert man die Flüssigkeit, was man nach GENTELE¹ in etwa folgender Art ausführt:

In den Saum quadratisch geschnittener Tücher läßt man starke fest gedrehte Schnüre von Hanf einnähen, die etwa 30 cm aus dem Saum herausragen. An jeder Ecke des Tuches hat man dann zwei hervorragende Schnurende.

Den zugehörigen Filtrerrahmen verfertigt man aus vier Holzlatten, die etwas länger sind, als die Seiten der Tücher. Diese Latten werden so zusammengesetzt, daß sie ein Viereck und an den vier Ecken Kreuze bilden, deren Enden über das Viereck hinausragen.

Beim Gebrauche bindet man das Tuch mit seinen Schnüren so auf, daß jede Ecke des Tuches eine Ecke des Rahmens trifft, indem die Schnüre um die Kreuzungsstellen der Latten geschlungen und befestigt werden.

Dieser Rahmen wird so auf irgend eine Art von Gestell gelegt, daß das Filtertuch frei hängt und ein Gefäß darunter gesetzt werden kann. Zum Filtrieren werden die Tücher erst angenetzt, am besten, bevor sie aufgebunden werden. Dadurch ziehen sich die Maschen zusammen, und der Niederschlag läuft nicht so leicht durch.

Unter jedes Tuch stellt man ein Gefäß derart auf, daß die Spitze des Sackes, den es bildet, sich über diesem

¹ *Farbenfabrikation*. Stuttgart 1860.

Gefäß befindet. Alsdann giebt man den zu filtrierenden Niederschlag auf das Tuch. Das anfangs trüb Durchlaufende wird wieder aufgegossen, bis das Filtrat ganz klar ist. Man beschleunigt, wenn nötig, das Durchlaufen dadurch, daß man mit einem Spatel den festen Brei von aussen nach innen schiebt, so daß die Flüssigkeit wieder mit dem Tuch in Berührung kommt. Während man dies thut, wechselt man den Untersatz, weil das Filtrat nun wieder anfangs leicht trübe läuft.

Sollen Filtertücher längere Zeit vorhalten, so müssen sie nach jedesmaligem Gebrauch gut ausgewaschen werden.

Wollen sich Flüssigkeiten auch durch Filtration nicht klären, so erzwingt man dies durch einen dieser vorhergehenden Zusatz von Bleiacetat, Bleiessig, oder, falls sie neutral oder alkalisch reagieren, durch Zusatz von ein wenig Baryumchlorid nebst etwas Natriumkarbonat¹ u. s. w.

Auch bei fauligen Flüssigkeiten hilft kein Filtrieren, indem Fäulnisbakterien die Poren des Filters passieren und das Filtrat trübe erscheinen lassen. Schüttelt man jedoch solche Flüssigkeit mit **Kieselguhr** tüchtig durch, wie es JOLLES² empfiehlt, so wird man nunmehr ein klares Filtrat erhalten.

Mit Hilfe dieses Kunstgriffes ist es jetzt auch möglich in durch Bakterien getrühten Harnen, welche sich nach dieser Methode nunmehr durch gewöhnliches Filtrierpapier klar filtrieren lassen, Spuren Eiweiß durch die beim Kochen eintretende, durch einen zugesetzten Tropfen Essigsäure nicht wieder verschwindende Trübung mit Sicherheit zu erkennen. Minimale Mengen von Eiweiß hält aber das Kieselguhr (also etwa wie die Kohle Traubenzucker) zurück. Kaum nötig ist wohl zu bemerken, daß man auch mit den in den hygienischen — für gewöhnlich aber nicht in den chemischen — Laboratorien verwendeten CHAMBERLANDSchen Kerzen, BERKEFELD filtern u. s. w. bakterienfreie Flüssigkeiten durch Filtration erhalten kann.

¹ Z. 9. 493. — ² Z. A. 29. 406.

Man hat jetzt auch Filterpressen in für Laboratorien geeigneter Grösse; das Arbeiten mit ihnen ergibt sich aus ihrer Konstruktion.

Es ist noch zu erwähnen, daß beim Auswaschen das destillierte Wasser, falls es nicht der Prozeß erforderlich macht, öfters mit Vorteil durch eine schwache Salzlösung vertreten wird, da feine Niederschläge dann viel weniger leicht durchs Filter laufen. So ging z. B., wie BAEYER¹ mitteilt, das bei einer Oxydation in alkalischer Lösung aus Kaliumpermanganat abgeschiedene Hyperoxydhydrat beim Auswaschen mit destilliertem Wasser mit durchs Koliertuch, doch hörte dieser Übelstand bei Benutzung von Soda haltigem Wasser sofort auf.

Auch von der anorganischen Chemie her ist ja bekannt, daß Flußwasser, in welchem man Lehm aufschwemmt, nach wenigen Stunden durch Absetzen wieder geklärt ist, während, wenn das gleiche Quantum Lehm in der gleichen Menge destillierten Wassers aufgeschwemmt wird, dieses noch nach Tagen milchig getrübt erscheint, indem die feinsten Partikelchen sich so lange schwebend erhalten.

Krystallisation.

Die Überführung organischer Körper in Krystalle wird durch Lösen derselben in geeigneten Lösungsmitteln bewirkt. Diese sättigt man entweder heiß mit der umzukrystallisierenden Substanz, die dann beim Erkalten, oder auch wohl erst nach dem Einsetzen in eine Kältemischung — gleiche Teile Kochsalz und Schnee liefern — 17°, Chlorkalcium und Schnee — 48° —, auskrystallisiert.² Auch läßt man die Lösungsmittel allmählich verdunsten, wobei sie sich ebenfalls krystallisiert ausscheidet. Viele von diesen Mitteln bleiben bei den erwähnten niedrigen Temperaturen durchaus flüssig. So

¹ Ann. 245, 139.

² Eine Methode zur Gewinnung regelmäßiger Einzelkrystalle in ganz besonderer Grösse beschreibt MEYER. Ar 1878. 312.

erstarrt Schwefelkohlenstoff bei -116° , Alkohol von 95% bei -130° ,¹ und reiner Äther erfordert vielleicht eine noch niedrigere Temperatur.²

Krystalle werden auch durch Sublimation erhalten. Sonstige Methoden ihrer Gewinnung kommen bei organischen Körpern fast nie in Anwendung.

Als Lösungsmittel benutzt man etwa folgende oder passende Gemische aus ihnen, die bei ihrer Verwendung im speziellen Falle vor allem der Bedingung genügen müssen, daß sie ohne chemische Einwirkung auf die umzukrystallisierenden Substanzen sind:

Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure
Ammoniakwasser.

Aceton, Äther, Alkohol nebst seinen Homologen sowie dem Methylalkohol, wobei Mischungen von Alkohol und Wasser in jedem Verhältnis Verwendung finden.

Benzol nebst seinen Homologen Toluol, Xylol,³ sowie dem Cumol.⁴

Chloroform.

Eisessig und Essigsäure. Essigester.

Nitrobenzol.

Petroläther, Phenol, Pyridin.

Schwefelkohlenstoff

In viel selteneren Fällen sind angewendet worden: Anilin (für Indigo und Naphtylamin),⁵ Azobenzol,⁶ Kanadabalsam (oder Kolophonium für Krystallisationserscheinungen unter dem Mikroskop),⁷ Dimethylanilin,⁸ Fluorwasserstoffsäure,⁹ Glycerin,¹⁰ Isobutylalkohol,¹¹ Kreosol, Naphthalin, Natronlauge,¹² Olivenöl,¹³ Paraffin,¹⁴ Petroleum,¹⁵ Phosphoroxychlorid,¹⁶ Terpentin, Teeröl,¹⁷ Walrat.¹⁸

¹ Ar 1884. 63. — ² B. 10. 831. ³ B. 25. R. 185.

⁴ B. 17. 2812. ⁵ B. 3. 289. ⁶ B. 23. 184.

⁷ B. 23. 1747. — ⁸ B. 25. 2007. — ⁹ B. 12. 581.

¹⁰ D. R. P. 46252. — ¹¹ B. 20. 3275. — ¹² B. 24. 2714.

¹³ Wird auch viel als unschädliches Lösungsmittel für Substanzen benutzt, die Tieren unter die Haut gespritzt werden sollen.

¹⁴ B. 25. R. 488. — ¹⁵ B. 24. 2597. ¹⁶ B. 18. R. 22.

¹⁷ B. 24. R. 652. — ¹⁸ B. 4. 334.

Betreffs der einzelnen Lösungsmittel wäre folgendes zu bemerken:

Hat man Substanzen aus **Wasser** umzukrystallisieren, auf die der Sauerstoff der Luft wirkt, die durch diesen z. B. gefärbt werden, wie es bei vielen Aminen der Fall, so setzt man dem Wasser etwas Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure zu.

Krystallwasser findet sich in den verschiedensten Verhältnissen, zu $\frac{1}{6}$ Molekül bei einzelnen Kohlehydraten, zu $\frac{2}{3}$ Molekülen beim Phenylidihydro- β -naphtotriazin¹ u. s. w., und wird solches Krystallwasser manchmal außerordentlich festgehalten, so verliert das Bariumsalz einer Acridonsulfosäure seine $1\frac{1}{2}$ Moleküle davon erst bei 220°.²

Sehr merkwürdig hinsichtlich des Krystallwassers ist auch das Verhalten der Citronensäure.³ Dampft man nach WITTER ihre Lösung ein, bis die Temperatur auf 130° gestiegen ist, so krystallisiert wasserfreie Säure beim Erkalten aus, die beim Umkrystallisieren auch aus kaltem Wasser immer wieder wasserfrei anschiefst. Bringt man in die Lösung jedoch einen Krystall der gewöhnlichen krystallwasserhaltigen Citronensäure, so erhält man jetzt ein wasserhaltiges Präparat. Diese seltene Eigenschaft bleibt auch in den Bleisalzen erhalten, wie das Verhalten der aus ihnen wieder abgeschiedenen Säure beweist.

Heiße **Salzsäure** zeigt sich öfters sehr brauchbar, weil sie viele Harze ungelöst läßt. So krystallisiert man aus ihr das rohe Paranitrophenol um, wobei alle diese, ihm von der Darstellung her anhaftend, ungelöst zurückbleiben, und ebenso verhält es sich mit dem Metabromnitrophenol.⁴

Konzentrierte **Schwefelsäure** vermag da auszuhelfen, wo vielleicht alle anderen Krystallisationsmittel versagen. BAEYER⁵ erhielt z. B. mit ihrer Hilfe die Bichlorhydrilsäure in krystallisierter Form, als er sie in der konzentrierten Säure löste und durch vorsichtigen Wasserzusatz

¹ B. 24. 1003. — ² B. 25. 1981 — ³ B. 25. 1159.

⁴ B. 25. 552. — ⁵ Ann. 127. 26

wieder ausfällte. Manche Sulfosäuren, die aus Wasser nur in Form von Harzen sich ausscheiden, krystallisieren mit Leichtigkeit aus verdünnter Schwefelsäure, wie z. B. LONNIES¹ bei der γ -Sulfisophtalsäure beobachtet.

Aceton kommt mit Recht immer mehr als Krystallisationsmittel in Aufnahme. Cholalsäure² vermag ein Molekül von ihm als Krystallaceton zu binden.

Äther vermag, wenn auch sehr selten, als Krystalläther sich mit abzuscheiden. So erhielten FISCHER und ZIEGLER³ Krystalle des Pseudoleukanilin, welche Kristalläther enthielten. Man thut gut zur Krystallisation bestimmte ätherische Lösungen mit Chlorcalcium zu trocknen, damit den Krystallen nicht das beim Verdunsten des feuchten Äthers zurückbleibende Wasser anhaftet.

Der käufliche Äther reagiert gewöhnlich sauer.⁴ Seine Reinigung geschieht einfach durch Schütteln mit Natronlauge. Der von dieser wieder abgehobene Äther wird hierauf noch einmal mit Wasser geschüttelt. Prüft man ihn nach langer Zeit wieder, so finden sich neuerdings Spuren Säuren in ihm.

Manche Körper krystallisiren erst dann aus Wasser aus, wenn man ihre Lösung mit Äther überschichtet. So erhält man die Glykocholsäure aus der Rindergalle der Tübinger Gegend⁵ — die anderer Gegenden ist arm an ihr⁶ — nach mehrtägigem Warten in Krystallen, wenn man diese Galle in einem engen Cylinder mit etwas Äther übergießt und auf je 20 ccm derselben 1 ccm konzentrierter reiner Salzsäure hinzugiebt.

GRAHAM hat zuerst beobachtet, daß außer Wasser auch **Alkohol** als Krystallalkohol in Verbindungen eintreten kann, eine Beobachtung, die nicht nur Aufsehen sondern auch anfangs Widerspruch erregte.⁷ Dagegen scheint HESSE in einem Nebenalkaloid des Chinins, dem Conchairamin,⁸ $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O + C_2H_6O$, den einzigen Körper bisher aufgefunden zu haben, welcher

¹ B. 13. 704. — ² B. 19. 373. — ³ B. 13. 673.

⁴ B. 24. 1491. — ⁵ J. pr. Ch. 133. 97. — ⁶ M. Ch. 3. 335.

⁷ Ann. 65. 120. — ⁸ Ann. 225. 247.

zugleich mit Alkohol + Wasser krystallisiert. Beim cholemsauren Baryum liegt, wie MYLIUS¹ gefunden, der merkwürdige Fall vor, daß es in absolutem Alkohol sowie in Wasser unlöslich ist, sich in verdünntem Alkohol aber mit großer Leichtigkeit löst.

Selten esterifizieren sich organische Säuren bereits teilweise beim Kochen mit Alkohol. Als Gewinnungsmethode für Ester kommt das nicht in Betracht, nur stößt man manchmal auf diese Erscheinung beim Umkrystallisieren von Säuren aus ihm. Es verschwinden z. B. scheinbar sehr große Quantitäten Cholalsäure in ihren alkoholischen Mutterlaugen, die man reichlich beim Umkrystallisieren erhält; sie geben eben in den nicht mehr auskrystallisierenden Äthylester über, wie Verfasser² gezeigt hat. Trifft man auf Säuren mit derartigen Eigenschaften, so verwendet man Aceton, Benzol u. s. w. zum Umkrystallisieren, womit dieser Übelstand fortfällt.

Einzelne Substanzen sind in heißem und selbst verdünntem kaltem Alkohol ziemlich gleich löslich, im Wasser aber unlöslich. Man kann sie oft so krystallisiert gewinnen, daß man die stark mit Wasser versetzte Lösung auf dem Wasserbade eindampft, bis sie sich aus Mangel an Alkohol zu trüben beginnt, worauf man beim Erkalten Krystalle erhält. Manchmal ist er nur von ganz bestimmter Stärke brauchbar. So krystallisiert nach KILIANI³ das Digitonin mit größter Leichtigkeit aus 85%igem Alkohol, während es sich aus stärkerem nur amorph, aus schwächerem weniger vollständig und ebenfalls zumeist unkrystallisiert abscheidet.

Noch vorsichtiger scheint man nach HERZFELD⁴ bei der Krystallisation der Maltose verfahren zu müssen. Sie geht nämlich weit leichter von statten, wenn man die Lösung in heißem 80–85%igem Alkohol einige Zeit in der Kalte im verschlossenen Gefäß stehen und dann erst den Alkohol verdunsten läßt. Es mag das daran liegen, daß die Maltose beim Erhitzen in eine zerfließliche

¹ B. 20. 1970. — ² B. 25. 807 u. Z. 16. 497. — ³ B. 24. 339.

⁴ B. 12. 2120

Hydratform übergeht, welche sich erst bei längerem Stehen in der Kälte wieder in ihr Anhydrid verwandelt.

Manche organisch sauren Natriumsalze sind nur so krystallisiert zu erhalten, daß man sie in absolutem Alkohol löst und die Lösung mit Äther fällt, worauf der Niederschlag im Laufe mehrerer Tage krystallinisch wird. Auf diese Art kommt man z. B., wie PLATNER¹ zuerst gefunden, zur sogenannten krystallisierten Galle, bekanntlich einem Gemisch von tauro- und glycocholsaurem Natrium.

Es kommt auch vor, daß angesäuerter Alkohol dem neutralen vorzuziehen ist. Man bedient sich für diesen Zweck einiger Tropfen Eisessig u. s. w. So galt das Koffeinsulfat für eine schwer darstellbare Verbindung, bis BIEDERMANN² fand, daß die Gewinnung dieses Salzes in krystallisierter Form mit überraschender Leichtigkeit gelingt, wenn man das Alkaloid in etwa der zehnfachen Menge heißen Alkohols, welcher mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt ist, auflöst und hernach die Lösung längere Zeit an einem kühlen Orte stehen läßt.

Auch mit Hilfe der Anwendung eines Gemisches von Wasser, Alkohol und Äther kann man viele Körper, die sich gern amorph ausscheiden, krystallisiert erhalten, eine Methode, die weniger in Benutzung ist, als sie es verdient. PARTHEIL³ z. B. stellte das bromwasserstoffsäure Cytisin aus der konzentrierten wässerigen Lösung der Base durch Neutralisieren mit 25%iger Bromwasserstoffsäure dar, und erhielt es aus dieser Flüssigkeit in Krystallen durch Zugabe von absolutem Alkohol und Überschichten mit Äther. Fügt man nach BAYER⁴ zu einer alkoholischen Lösung von Cholalsäure Wasser bis zur bleibenden Trübung und gießt noch etwas Äther darauf, so krystallisiert sie in Drusen aus.

Amylalkohol (siehe Seite 5) ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für sonst kaum krystallisiert zu erhaltende

¹ *J. pr. Ch.* 11 129. — ² *Ar.* 1883 181. — ³ *B.* 24. 636.

⁴ *Z.* 3. 303.

Verbindungen. So löste NIEMENTOWSKY¹ das in allem schwer lösliche m-Methyl-o-Uramidobenzoyl in ihm, worauf es beim Erkalten in Nadeln wieder ausfiel.

Nach NENCKI² krystallisiert das aus den roten Blutkörperchen darstellbare salzsaure Hämin mit einem Molekül Krystall-Amylalkohol ($C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3$) $C_5H_{12}O$.

Benzol vermag als Krystallbenzol in Verbindungen einzutreten und kann in diesen sehr fest gebunden sein. So fand THRULAR,³ daß Thio-p-tolylharnstoff seine 3 Mol. Krystallbenzol noch nicht nach vierstündigem Erhitzen auf 100—110° ganz verloren hatte. LIEBERMANN und LIMPACH⁴ hatten ψ -Tropin aus Benzol umkrystallisiert und suchten durch Erwärmen auf 70° einen etwaigen Krystallbenzolgehalt zu ermitteln; da aber das Gewicht infolge fortgesetzter Verflüchtigung von ψ -Tropin überhaupt nicht konstant wurde, überzeugten sie sich schließlich von der Abwesenheit des Krystallbenzols durch eine an frischen Krystallen vorgenommene Stickstoffbestimmung. KISHNER⁵ teilt mit, daß Triphenylmethan Benzol derartig bindet, daß es aus einer erwärmten Lösung, die etwas Benzol enthält, beim Auskrystallisieren dieses völlig fortnimmt, was er als Trennungsmittel benutzte.

Wie LIEBERMANN und SEYEWETZ⁶ gezeigt haben, enthält das Handelsbenzol (Siedepunkt 80—82°) etwa 0,2 bis 0,3 % Schwefelkohlenstoff, welcher beim Arbeiten mit gewissen Substanzen recht bedenkliche Nebenreaktionen bedingen kann. Man entfernt ihn wohl am besten durch Abdestillieren des mit gesättigter alkoholischer Kalilauge gut durchgeschüttelten Benzols, welche jenen in xanthogensaures Kalium überführt.

Auch **Chloroform**, welches gewöhnlich etwas Alkohol enthält, von dem es, wenn nötig, durch Waschen mit Wasser befreit wird, tritt als Krystallchloroform in Verbindungen ein. Das Triazin des Benzols⁷ von der Formel $C_{27}H_{18}N_6$ krystallisiert z. B. mit einem Molekül,

¹ *J. pr. Ch.* 148. 22. — ² *A. Pth.* 20. 328. — ³ *B.* 20. 669.

⁴ *B.* 25. 927. — ⁵ *B.* 24. R. 559. — ⁶ *B.* 24. 788.

⁷ *B.* 20. 325.

das Colchicin¹ mit 2 Mol. und das Leukonditoluylenchinoxalin² mit 1 Mol. Chloroform, welches aus dieser letzteren Verbindung erst bei 140° völlig entweicht, und SCHMIDT³ fand es im Berberinchloroform $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot CHCl_3$ so fest gebunden, daß er zweifelt, ob in diesem Körper eine durch einfache Addition entstandene die Komponente noch als solche enthaltende Molekularverbindung vorliegt.

Merkwürdig ist, daß nach OUDEMANS⁴ im Gegensatz zu fast allen sonstigen Erfahrungen Cinchonin in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform löslicher ist, als in jedem von ihnen allein.

Hat man Körper aus **Eisessig** oder **Essigsäure** umkrystallisiert, so befreit man die Krystalle von den letzten Resten des anhaftenden Lösungsmittels, indem man sie, wenn möglich, im LIEBIGSchen Trockenrohr bei 100° im Luftstrom trocknet, oder im Vacuum neben Natriumkalk⁵ stehen läßt; aber es genügt auch, den Eisessig neben Kalihydrat⁶ im nichtevakuierten Exsiccator verdunsten zu lassen. Krystallessigsäure fand LATSCHINOFF bei der Choleinsäure $C_{24}H_{40}O_4 + C_2H_4O_2$. Auch Häminkrystalle sollen sie einschließen können⁷.

Das **Naphtalin** hat WITT zum Umkrystallisieren des sonst nicht krystallisiert zu erhaltenden $\alpha\beta$ -Naphtazins benutzt. Er löste dieses im siedenden Kohlenwasserstoff und kochte den erkalteten Kuchen mit Alkohol aus, worauf das Azin krystallisiert zurückblieb, und in einem Patent⁸ wird speziell mitgeteilt, daß das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche Nitroalizarinblau sich aus Naphtalin umkrystallisieren läßt.

Nitrobenzol diente GABRIEL¹⁰ als Krystallisationsmittel für Nitroäthindiphtalid, das aus diesem in derben Nadeln anschiefst, und GRÄBE und PHILIPS¹¹ krystallisierten auch ihm, für sich allein oder gemischt mit Eisessig, einen Teil der Farbstoffe um, die bei der fortschreitenden Hydroxylierung des Alizarins, wenn dieses mit Schwefel-

¹ M. Ch. 7. 571. — ² B. 19. 776. — ³ Ar. 1887. 147.

⁴ Ann. 166. 74. — ⁵ Ann. 228. 303. — ⁶ B. 14. 1867.

⁷ B. 20. 1046. — ⁸ A. Pth. 20. 328. — ⁹ D. R. P. 59190.

¹⁰ B. 19. 837. — ¹¹ B. 24. 2298.

säure erhitzt wird (siehe im Kapitel „Oxydation“), erhalten werden.

Als **Petroläther** wird man am besten diejenigen Fraktionen des Handelsproduktes verwenden, welche im Wasserbade bei 60—70° überdestillieren.¹ WISLICENUS² nennt die nach oft wiederholtem Rektifizieren zwischen 33° und 39° vollkommen übergehenden Anteile des Petroläthers Petrolpentane, die zwischen 60° und 69° erhaltenen Petrolhexane.

NÖLTING und SCHWARZ³ lösten rohes Trichinylmethan in möglichst wenig Benzol und versetzten die Lösung mit unter 100° siedendem Ligroin. Sie mußten aber ein Ligroin anwenden, das sie durch Behandeln mit Schwefelsäure und Destillieren gereinigt hatten, da sie mit dem käuflichen Produkt nur Schmierer erhielten. Sobald der durch den Petroläther hervorgerufene Niederschlag nicht mehr harzig erschien, filtrierten sie, setzten noch ein wenig Ligroin hinzu und ließen im Vacuum über Paraffin und Schwefelsäure krystallisieren.

Phenol, welches ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Stoffe ist, bisher aber viel zu wenig für Krystallisationszwecke verwendet wird, hat WITT⁴ in folgender Weise verwandt, um Eurhodol, welches in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist, krystallisiert zu erhalten. Er löste das Chlorhydrat der Base in Phenol und versetzte die auf 100° abgekühlte Lösung mit siedendem Alkohol, dem ganz wenig Anilin zugefügt war. Das Anilin sättigte die vorhandene Salzsäure ab, und es begann die Abscheidung von in Nadeln krystallisierendem Eurhodol.

Das den Krystallen anhängende Phenol entfernt man durch Waschen mit Alkohol.

Es vermag auch als Krystallphenol sich mit auszuscheiden, dies ist z. B. beim Harnstoff⁵ und bei der Cholalsäure⁶ beobachtet.

¹ B. 23. 142. — ² Ann. 272. 19.

³ B. 24. 1606. — ⁴ B. 19. 2791.

⁵ Ar. 1886. 625. — ⁶ B. 20. 3278.

Pyridin scheint nach BÖTTIGER¹ ein besonders für die Klasse der gechlorten Benzidin- und Toluidinderivate, welche in den sonstigen Lösungsmitteln kaum löslich sind, geeignetes Krystallisationsmittel zu sein.

Im Falle **heißgesättigte Lösungen** schon während des Filtrierens durch die Abkühlung Krystalle ausscheiden, welche das Filter verstopfen, muß man sich der Heißwasserfilter bedienen. Ist die Menge der Lösung hierfür zu gering, so wärmt man den ganzen Glastrichter direkt in einer Flamme an und legt hernach das Filter hinein. Dies genügt dann bei Verwendung richtigen Filtrierpapiers fast stets, um die Krystallisation in ihm oder seinem Halse hintanzuhalten.

Nicht immer darf man das vollständige Abkühlen der für Krystallisationen bestimmten Flüssigkeiten abwarten. So erhält man krystallisiertes Veratrin nur dann leicht und in guter Ausbeute, wenn man, wie SCHMIDT und BOSETTI² das durch Äther gereinigte käufliche Alkaloid in einem geräumigen Becherglase in absolutem Alkohol löst, die Lösung auf 60—70° erwärmt und jetzt so viel Wasser zusetzt, daß die Mischung eine bleibende Trübung zeigt. Beseitigt man diese durch erneute Zugabe von Alkohol und läßt nunmehr bei 50—60° verdunsten, so scheiden sich reichliche Mengen krystallisierten Veratrins in nahezu reinem Zustande ab. Sobald sich aber die Flüssigkeit infolge der Ausscheidung der harzartigen Veratrinmodifikation zu trüben beginnt, muß sie schleunigst von den Krystallen abgegossen werden. Mit ihr kann man die ganze Operation noch einige Male wiederholen und so bis 33%, der käuflichen Base in den krystallisierten Zustand überführen.

Viele Körper fester (auch flüssiger Natur) können aus ihren wässerigen Lösungen nicht nur durch Abdunsten der Flüssigkeit oder durch Auskrystallisieren, sondern auch dadurch gewonnen werden, daß man das Wasser

¹ Dissert. Jena. 1891. — ² J. pr. 1883. 84.

durch Zusätze in eine Flüssigkeit verwandelt, welche jene Körper nicht mehr gelöst zu halten vermag. Als solche Zugaben dienen Kochsalz (weshalb das ganze Verfahren auch kurzweg **Aussalzen** genannt wird), Glaubersalz, Kaliumkarbonat (so scheidet sich aus alkoholhaltigem Wasser der Alkohol als obenschwimmende Schicht ab, wenn in die Flüssigkeit genügend Pottasche eingetragen ist). Auch heisses¹ Salzwasser gelangt zur Verwendung.

Es lassen sich auf diese Art natürlich auch Trennungen durchführen, die namentlich in der Chemie der „Eiweißstoffe“ eine große Rolle spielen. So kann Ammoniumsulfat zur Trennung von Eiweißstoffen von Peptonen (den durch Verdauung veränderten und durch kochendes Wasser nicht mehrkoagulierbaren Eiweißderivaten) dienen, indem die ersten in einer mit diesem Salz gesättigten Lösung unlöslich sind und daher auf dessen Zusatz ausfallen.² Viele sehen derartige Trennungen, die in der Chemie der Eiweißstoffe eine geradezu ausschlaggebende Rolle spielen, als quantitativ an, eine Anschauung, für die wohl noch keinem einen unantastbaren Beweis zu führen gelungen ist. (Siehe weiterhin.)

Dagegen ist die Methode natürlich vorzüglich verwendbar, wenn die Einheitlichkeit der ausgefüllten Substanz, die vielleicht auf anderem Wege aus der betreffenden Lösung nur sehr schwer rein darstellbar ist, durch nachheriges Umkrystallisieren erwiesen werden kann. BAEYER³ löste z. B. den Amidoindigo in verdünnter Salzsäure, neutralisierte mit Soda und fällte ihn durch Natriumacetat wieder aus, und in derselben Weise kam er zu reinem Amidophtalsäureäther.⁴

Im Vorhergehenden erwähnt ist schon das Ausfällen alkoholischer Lösungen mit Wasser. Es wird also sehr oft angebracht sein, wenn der gelöste Körper in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich ist, so lange von letzterem zur Lösung zuzusetzen, bis eine schwache Trübung ein-

¹ D. R. P. 46252. — ² Z. B. 22. 423. — ³ 12. 1317.

⁴ B. 10. 1079.

tritt, worauf sich in kurzem gut ausgebildete Krystalle abzuschcheiden pflegen. Viel häufiger wird jedoch das Verfahren bei ätherischen Lösungen angewendet, die man mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt, zumal eine sehr große Anzahl von Körpern in Äther leicht, in Petroläther aber so gut wie unloslich ist. Auch wird man öfters vorteilhaft davon Gebrauch machen, zu Phenollösungen Alkohol zu geben¹ u. s. w.

Krystalle pflegt man von der ihnen anhängenden Mutterlauge durch Abwaschen zu befreien. Hat man größere Mengen zur Verfügung, so bringt man sie auf ein Saugfilter, dessen Trichter man, namentlich wenn die Mutterlauge stark sauer oder stark alkalisch ist, weit besser statt durch einen Platinkonus mit oder ohne Papier, durch eine Glaskugel verschließen wird.

Hat man nur wenige Krystalle, so streicht man sie, zumal wenn die Mutterlauge sehr dick ist, auf unglasiertes Porzellan, oder in Ermangelung dessen auf Ziegelsteine, welche die Mutterlauge aufsaugen.

Preßt man die Krystalle zwischen Filtrierpapier, ein Verfahren, dessen Resultate weniger gut als die des vorhergehenden zu sein pflegen, so kann man aus dem Papier, falls die Mutterlauge wertvoll ist, diese durch Extraktion wieder gewinnen.

Für **Extraktionen** sind eine Unzahl von Apparaten vorgeschlagen, von denen hier nur zwei erwähnt werden sollen, mit denen man in fast allen Fällen zum Ziele gelangen wird.

Als Extraktionsmittel können ein sehr großer Teil der in den Kapiteln „Ausschütteln“ und „Krystallisation“ erwähnten Flüssigkeiten, sowie außerdem etwa die folgenden² dienen: Leichtes Harzöl, Holzteeröl, Kampferöl, Tetrachlorkohlenstoff, Braunkohlenteeröle.

Der Apparat von FARNSTEINER³ speziell ist sehr handlich. Seine Einrichtung folgt aus Figur 22. Von

¹ B. 17 2403 — ² D. R. P. 57634. — ³ Ch. Z. 1892. 1030

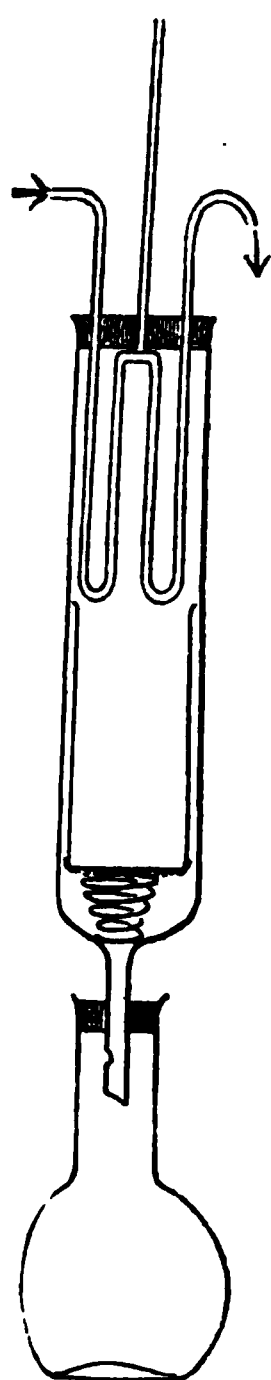


Fig. 22.

besonderem Wert ist der Umstand, daß durch die Anwendung der abgebildeten Kühlvorrichtung Extraktionsapparat und Kühler sich in **einem** Rohr befinden, so daß die bei fast allen sonstigen Konstruktionen notwendige Verbindung dieser beiden Teile durch Kork oder Glasschliff wegfällt. Die Länge des Extraktionsrohres betrage 32 cm, seine lichte Weite 3 cm.

Für Extraktionen mit kaltem Äther ist der Apparat von REINSCH¹ (Fig. 23), der große Quantitäten zu extrahieren gestattet, sicher einer der besten. Von *A* aus destilliert der Äther durch *B* nach dem Kühler hinauf. Aus diesem läuft er in den auf das Rohr *D* lose aufgesetzten Behälter *C*, der die zu extrahierende Masse enthält, und gelangt durch das Rohr *D*, welches mit einem Ver-

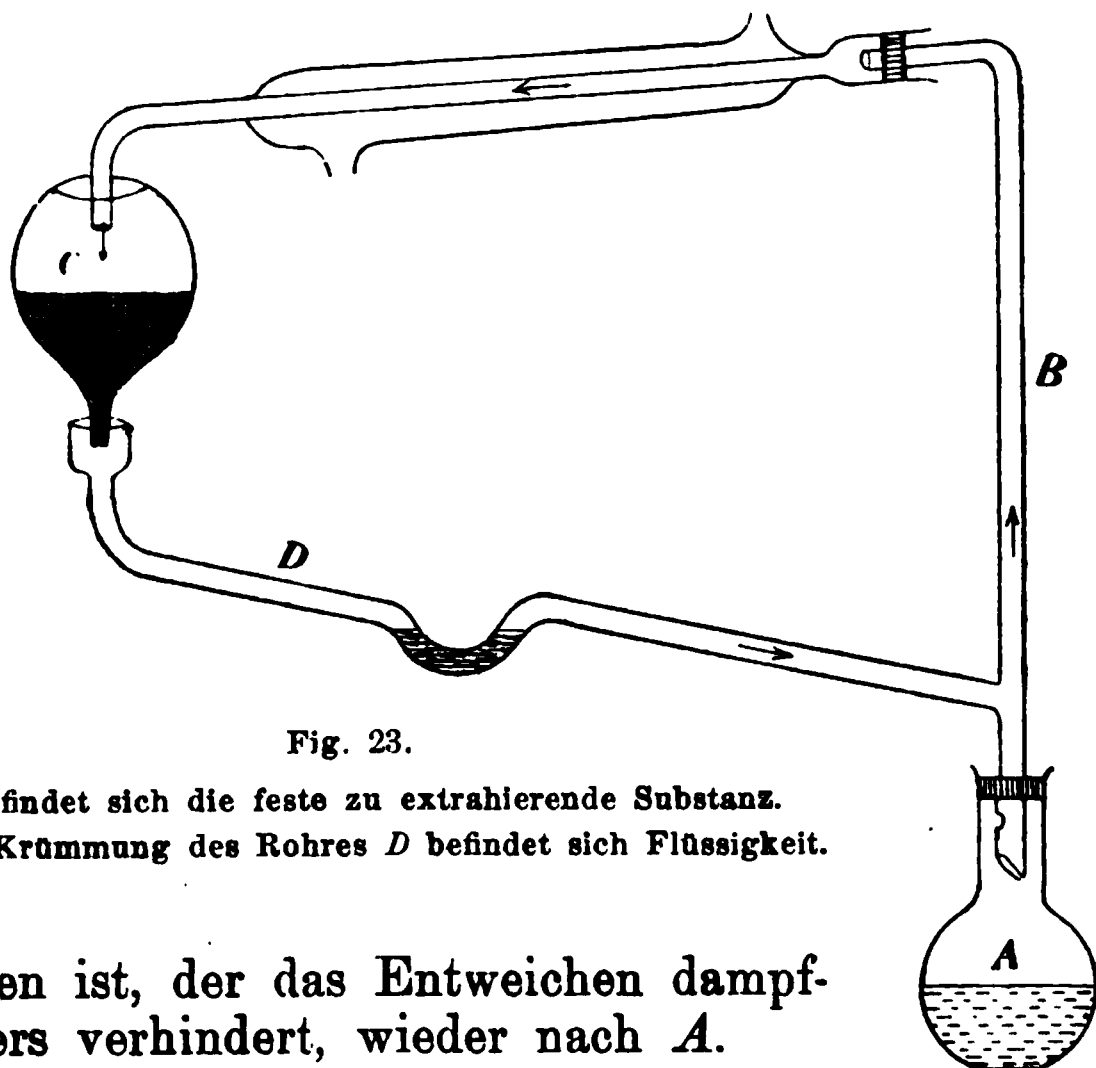


Fig. 23.

In *C* befindet sich die feste zu extrahierende Substanz.
In der Krümmung des Rohres *D* befindet sich Flüssigkeit.

schluß versehen ist, der das Entweichen dampfförmigen Äthers verhindert, wieder nach *A*.

¹ Ch. Z. 1889. 94.

Es mag bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen sein, daß bei der Destillation von Äther an und für sich Explosionen vorgekommen sind, und daß diese zumeist einem abnorm hohen Gehalt desselben an Wasserstoffsuperoxyd oder gar Äthylhyperoxyd¹ zugeschrieben werden, daß solche Explosionen aber auch beim Verdunsten der letzten Reste von Äther in einer offenen Schale bei etwa 60°, die zur Gewinnung des mit seiner Hülfe Extrahierten diente, beobachtet wurden. Sehr ausführliches hierüber hat SCHAR² mitgeteilt. Eine Vorprüfung zur Entscheidung der Frage, ob Äther zu Explosionen Veranlassung geben kann, ist nicht bekannt.

Zweck jeder Krystallisation ist, die betreffende Verbindung möglichst in **chemisch reinem Zustande** darzustellen. Ist dies durch eine einmalige Operation nicht zu erreichen, so wiederholt man das Umkrystallisieren so lange, bis man ans Ziel kommt und alle Verunreinigungen in den Mutterlaugen zurückgeblieben sind. Dabei geht man von der Annahme aus, daß sich Mischungen von Krystallen durch verschiedene Löslichkeit im passend gewählten Lösungsmittel trennen lassen; daß also bei der richtig gewählten Menge des Lösungsmittels von dem einen mehr in der Mutterlauge bleibt, als von den anderen. In der That sind bisher fast nur unter den Thiophenderivaten Gemische von Krystallen beobachtet worden, die sich durch fraktionierte Krystallisation überhaupt nicht mehr trennen lassen, und neuerdings hat RUD. COHN³ die interessante Beobachtung gemacht, daß, wenn man molekulare Mengen von p-Nitrobenzoesäure und p-Acetylamidobenzoesäure in heißem Wasser löst, sie beim Erkalten zusammen auskrystallisieren, ohne daß eine Zerlegung der Doppelverbindung durch Krystallisation oder fraktionierte Fällung der Silbersalze sich nachher wieder ermöglichen läßt. Mischkrystalle im gewöhnlichen Sinne werden öfter erwähnt. So fand HERRMANN,⁴ daß Succinylobernstein

¹ B. 25. R. 745. — ² Ar. 1887 623. — ³ Z. 17 306.

⁴ B. 19. 2235.

säureester und Chinondihydrodikarbonsäureester, von denen der erstere asymmetrisch, der letztere rhombisch krystallisiert, Mischkrystalle liefern.

Eine häufig beobachtete Erscheinung ist es, daß Körper, die sich ölig abscheiden, durch „Krystallinfektion“¹ sofort krystallisieren, wenn man sie mit einem Krystall ihrer Art, der von einer früheren Darstellung her stammt, berührt, eine Bedingung, deren Erfüllung häufig unmöglich ist. STÄDEL hat nun gefunden, daß es nicht immer ein Krystall derselben Art sein muß, sondern daß in manchen Fällen schon ein solcher von einer ähnlichen chemischen Konstitution geeignet ist, die Krystallisation einzuleiten. So brachte er das für unkrystallisierbar geltende m-Kresol (Methylphenol), das bei -80° noch nicht erstarren sollte, zum Krystallisieren, als er nach dem Abkühlen auf -18° einen winzigen Phenolkrystall hineinwarf, und OTT² teilt mit, daß das Propyliden-essigsäuredibromid, das nicht krystallisieren wollte, als es mit einem Kryställchen von Äthylidenpropionsäurelibromid „infizierte“, sehr bald fest wurde.

In manchen Fällen gelingt es nur durch häufig wiederholtes und in bestimmtem Sinne geleitetes Umkrystallisieren zu chemisch reinen Körpern zu gelangen. Dies Verfahren wird dann als fraktionierte Krystallisation bezeichnet.

Ein Beispiel wird am besten erläutern, in welcher Weise etwa man mutatis mutandis in solchen Fällen zu verfahren hat.

SCHWALB³ verseifte Bienenwachs mit Natronlauge und extrahierte die trockene Seife mit Petroläther. Die so erhaltenen, nicht sauren Produkte der Verseifung des Wachses wurden einer systematisch durchgeführten fraktionierten Krystallisation unterworfen in der Art, daß die am höchsten schmelzenden Fraktionen aus reinem Petroläther umkrystallisiert wurden, während zum Umkrystallisieren der niedriger schmelzenden Produkte immer die

¹ Z. 10. 151. — ² B. 24. 2603. — ³ Ann. 235. 110.

Mutterlauge der vorhergehenden höher schmelzenden Substanz verwandt wurde. Auf diese Weise wurden die niedrig schmelzenden Körper in den letzten Mutterlauge angehäuft, während in den ersten Krystallisationen die am höchsten schmelzenden Bestandteile auftraten. Diese systematische Umkrystallisieren wurde so lange fortgesetzt bis die Mutterlauge der beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle beim Verdunsten des Petroläthers ein Produkt lieferte, dessen Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich von dem der zuerst erhaltenen Krystalle verschieden war. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde diese Krystallisation für weitere Verarbeitung beiseite gestellt und mit dem Umkrystallisieren der noch nicht so weit gereinigten Mittelprodukte fortgefahren. So wurden zuerst drei Hauptportionen erhalten, die dann ihrerseits in derselben Weise weiter behandelt wurden. Dadurch wurde außer vielen anderen ein Produkt erhalten, dessen Analyse auf einen Kohlenwasserstoff hinwies. Bis der Schmelzpunkt des Auskrystallisierten und der beim Abdampfen der Mutterlauge erhaltenen Krystalle übereinstimmte, war es aber nötig, allein dieses Produkt noch dreizehnmal umzu-krystallisieren.

Auch ZINOFFSKY¹ vermochte nur so die Sicherheit zu erlangen, daß das von ihm durch Umkrystallisieren gereinigte Oxyhämoglobin des Pferdeblutes wirklich ein einheitlicher Körper sei, daß er feststellte, daß der Gehalt an Eisen im trockenen Rückstande der Mutterlauge der gleiche wie der in den getrockneten Krystallen war.

Das Oxyhämoglobin des Blutes mancher Tierspezies ist bekanntlich kaum krystallisiert zu erhalten. Dahin gehört das des Schweineblutes. HUFNER² machte nur die merkwürdige Mitteilung, daß solches frisch definierte Blut, wenn es direkt mit dem dritten Teil einer etwa 1° igen alkoholischen Chinolinlösung versetzt und dann in eine Kältemischung gestellt wird, nach mehreren Tagen in einen dichten roten Krystallbrei verwandelt ist eine Beobachtung, die OTTO weiter verfolgt hat.

¹ Dissert. Dorpat 1885. — ² Z. 7 57

Kommt man zu Körpern, die sich überhaupt nicht krystallisieren lassen, so muß man versuchen, indem man von reinen Materialien ausgeht, sie auch ohne dieses Verfahren möglichst analysenrein zu erhalten. HERTH¹ verfuhr beispielsweise so bei der Synthese des Biguanids.

Aus dem bisher Mitgetheilten geht zur Genüge der große Aufwand an Mühe und Scharfsinn hervor, den die im Gebiet der organischen Chemie Ausbauenden darauf verwenden, ihre neu gewonnenen Präparate in den krystallisierten Zustand überzuführen.

Wollen wir offen sein, so müssen wir eingestehen, daß die Chemiker bisher eben mit organischen Körpern nicht so dann sicher zu arbeiten verstehen, wenn sie unersetzt flüchtig, oder an und für sich, resp. in Form eines bestehenden Derivates (siehe weiterhin) krystallisiert zu erhalten sind, woran sich als drittes zuverlässiges Verfahren die vorsichtige fraktionierte Fällung² reiht.

Und das ist es, weshalb die Chemie der organisirten Substanzen (Eiweißstoffe u. s. w.) noch ganz in ihren Anfangsstadien sich befindet. Es sind noch nicht einmal jene, welche allgemeineren Methoden bekannt, nach denen man diese chemisch rein gewinnen kann, konstatieren kann, daß die nach einem bestimmten Verfahren gewonnenen Produkte wirklich chemisch einheitliche Körper sind.

Schon BERZELIUS³ beklagte dies, und man kann nicht leugnen, daß in der Zwischenzeit bahnbrechende Fortschritte in allgemeiner Anwendbarkeit gemacht worden waren. Es läßt sich darüber so aus: „Eine der schwierigeren Aufgaben in der organischen Chemie ist die richtige Erkenntnis solcher Veränderungen in organischen Stoffen, die bei ohne Dazwischentreten eines anderen Reagens, ohne eintretende Gasentwicklung oder Bildung eines Niederschlages ein in Wasser aufgelöster Stoff allmählich in mehrere ebenfalls lösliche Materien verwandelt wird.

¹ *M. Ch.* 1. 89. Siehe auch *B.* 25. 931.

² Siehe auch *A. Pth.* 20. 351.

³ *Lehrbuch d. Chemie B. IV* Abt. I. S. 671.

und wobei es ein bloßer Glückszufall ist, wenn ein Chemiker Mittel zur Trennung dieser neugebildeten Stoffe voneinander und von dem noch unveränderten auffindet.

Das Studium unserer derzeitigen Litteratur führt unwillkürlich zur Ventilierung der Frage, weshalb eine so große Anzahl der Fachgenossen — abgesehen natürlich von den für die Farbstoffchemie und auf dem Gebiete der Synthese der Alkaloide u. s. w. thätigen — sich für verpflichtet erachtet, immer nur Produkte und Derivate der Steinkohlendestillation, Herkömmlinge einer unendlichen Zeiten dagewesenen organischen Welt, den Kreis ihrer Untersuchung zu ziehen, statt der lebenden organischen Welt ihre Aufmerksamkeit zuzuwenden, hier an dem Ausbau der Methoden mitzuwirken, hier ihren Erfolge zu suchen, die kein geringeres Interesse erregen werden, als etwa der Aufbau möglichst vielgliedriger Ringe oder Ringsysteme, deren Zusammenschweifung durch Stickstoffatome bewirkt ist. Es sei hier in der Beziehung nur an die neueste ausgezeichnete Arbeit von SCHMIEDEBERG über den Knorpel¹ erinnert. — Auch in rein analytischer Hinsicht ist auf diesem Gebiete noch viel zu leisten.

Wir kommen nun zu den soeben erwähnten nachstehenden Derivaten. Da also die Überführung nicht krystallisierender Körper in den krystallisierten Zustand oder in unzersetzt flüchtige Verbindungen das größte Interesse bietet, hat man gewisse, ziemlich allgemein brauchbare Methoden hierfür herausgebildet. Basische Flüssigkeiten führt man in ihre Salze, Platin-, Gold- oder Quecksilberdoppelsalze² u. s. w., über, die sich dann darstellen lassen. Saure Flüssigkeiten werden in ähnlicher Art die gewünschten Derivate liefern.

Die Leichtigkeit des Ersatzes des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe durch Reste wird häufig verwendet, um zu krystallisierenden Derivaten, die ebenfalls einen absolut sicheren Rückschluss auf das Ausgangsmaterial zulassen.

¹ A. Ph., 28, 355 - ² Ann 247 5.

zu gelangen. Säuren verestert man wohl geradezu. So ist die rohe Biliansäure¹ nur so rein zu gewinnen, daß man sie in ihren Diäthylester überführt, der sehr gut krystallisiert, aus welchem sie dann schliesslich auch in fester Form zu erhalten ist.

Weit häufiger verfährt man jedoch im angegebenen Sinne mit Körpern, die alkoholische Hydroxylgruppen oder den Aminrest enthalten.

Ist neben diesen auch noch die Karboxylgruppe vorhanden, so ist es meist gut, diese zu verestern, die Säure also z. B. zuvor in ihren Äthylester überzuführen. Die Wasserstoffatome der Hydroxyl- oder Amin- resp. Amidgruppe ersetzt man bald durch den **Acetyl-**, bald den **Benzoyl-**, auch wohl den **Benzosulfonyl-** oder **Formylrest**.

Das beste Verfahren für die **Acetylierung** ist das von LIEBERMANN² angegebene. Man erhitzt zu dem Zwecke die Substanzen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem (geschmolzenem) Natriumacetat längere Zeit am Rückflusskühler. Auch ganz unbeständige Körper können so in luftbeständige Derivate übergeführt werden. So erhielt LIEBERMANN³ das Indigweiß in Form seiner Acetylverbindung in luftbeständigen Krystallen, als er mit der Reduktion des Indigo zugleich dessen Acetylierung verband. Er verwendete auf 1 Teil der zu reduzierenden Substanz 2 Teile Natriumacetat und 3 Teile Zinkstaub und kochte längere Zeit mit 10 bis 15 Teilen Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. Ähnlich verfuhr NIETZKI⁴ bei der Darstellung des Chlorhydrats des Diacetylsafrans. Weil die freie Base schwer zugänglich ist, mischte er das Chlorhydrat derselben mit trockenem Natriumacetat und erhitzte es ebenfalls mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid zum Sieden.

Findet eine Reduktion der Körper nach stattgehabter Acetylierung statt, so können natürlich trotz des Acetylrestes sehr unbeständige Körper erhalten werden. So ging das Reduktionsprodukt, welches BAEYER⁵ bei Re-

¹ B. 20. 1982. — ² B. 11. 1619. — ³ B. 24. 4130.

⁴ B. 16. 468. — ⁵ B. 12. 1309.

duktion von Acetylisatin mit Zinkstaub und Eisessig erhielt, an der Luft wieder schnell in Acetylisatin über. Nachdem DOBNER und FÖRSTER¹ 5 g Pyrogallolbenzein mit Essigsäureanhydrid (12 g) und geschmolzenem Natriumacetat (10 g) etwa 2 Stunden am Rückflusskühler im Paraffinbad auf 120° erhitzt hatten, kamen sie nach Auswaschen des Produkts mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol zur Tetraacetylverbindung $C_{38}H_{20}O_{11}(C_2H_3O)_4$. Bei Anwendung von Kondensationsmitteln (siehe weiterhin), die stärker als Natriumacetat wirken, kann man aber in dazu geeignete Substanzen noch weit mehr Acetylgruppen einführen.

Andererseits acetylieren natürlich Acetylchlorid sowie Essigsäureanhydrid für sich allein ebenfalls. Die Anzahl der eintretenden Acetylgruppen ist, wie zu erwarten, aber von der angewandten Methode abhängig.

ERWIG und KÖNIGS² teilen in der Beziehung folgendes mit: Kocht man Chinasäure mit 7 Teilen Essigsäureanhydrid, so entsteht als Hauptprodukt ein Triacetylchinid. Erhitzt man dieses, oder erhitzt man Chinasäure direkt mit Essigsäureanhydrid im Einschlussrohr auf 240°, so bildet sich in guter Ausbeute ein isomeres Triacetylchinid. Nach der LIEBERMANNschen Methode erhält man als Hauptprodukt das erst erwähnte Isomere. Kocht man die Säure mit Essigsäureanhydrid und einem Körnchen geschmolzenen Chorzinks, so erhält man fast quantitativ Tetraacetylchinasäure, und erhitzt man endlich, wie es HESSE³ gethan, Chinasäure mit Essigsäureanhydrid zehn Stunden im Einschlussrohr auf 170°, so bildet sich eine Gemenge von Triacetylchinid und Tetraacetylchinasäure.

BISCHOEFF⁴ löste Malanil in Benzol, kochte mit einer molekularen Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler und kam so zum Acetäpfelsäureanil.

KILIANI⁵ teilt mit, daß Digitogenin nach der LIEBERMANNschen Methode ein Monoacetylderivat liefert. Zu dem gleichen Produkt gelangt man, wenn man an Stelle

¹ Ann. 257. 36 — ² B. 22. 1457. — Ann. 200. 233.

³ B. 24. 2007 — ⁵ B. 24. 342

essigsäuren Natriums konzentrierte Schwefelsäure als Kondensationsmittel benutzt, wogegen die Anwendung von Chlorzink zu amorphen Produkten führt.

Die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen aus der Elementaranalyse berechnen zu wollen, macht oft Schwierigkeiten, da die Mono-, Di-, Trisubstitutionsprodukte hochmolekularer Körper nur sehr geringe Unterschiede in der procentischen Zusammensetzung zeigen. Deshalb verfährt man lieber solche Acetylverbindungen und bestimmt die Menge der abgeschiedenen Essigsäure, indem man etwa nach Zusatz von Phosphorsäure — Schwefelsäure mit der vorhandenen organischen Substanz schweflige Säure liefern — abdestilliert und das Destillat titriert.

Nach Art des Essigsäurerestes kann man auch den Ameisensäure in geeignete Körper einführen. So haben FISCHER und HEPP¹ zum Diformyldiamidophenazin durch mehrstündiges Kochen der Base mit konzentrierter Ameisensäure und trockenem ameisensauren Natrium.

Körper zu benzoylieren, um womöglich gut krystallisierende Derivate zu erhalten, hat zuerst SCHOTTEN² versucht, indem er Benzoylpiperidin aus Piperidin und Benzoylchlorid in Gegenwart der dem entstehenden Molekül Salzsäure äquivalenten Menge Natronlauge bereitete.

BAUMANN³ hat dann die Methode systematisch ausgebildet und empfiehlt, etwa nach folgendem Beispiel zu arbeiten: 5 g Traubenzucker, in 15 g Wasser gelöst, werden mit 210 ccm Natronlauge von 10% vermischt und 30 ccm Benzoylchlorid zugegeben. Nachdem bis zum Verschwinden des Geruchs nach Benzoylchlorid geschüttelt, hatten sich 13 g Ester (hauptsächlich Tetrabenzoyl-traubenzucker) gebildet.

PECHMANN⁴ löste 20 g Acetessigester in 30 ccm Wasser und 35 ccm 15% iger Natronlauge und schüttelte unter Abkühlung mit kaltem Wasser siebenmal mit je 10 g Benzoylchlorid und 30 ccm Natronlauge jedesmal so lange, bis

¹ B. 23. 842 — ² B. 17. 2545. — ³ B. 19. 3219.

⁴ B. 25. 1045.

der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Die Temperatur stieg während der Operation, die etwa eine Stunde in Anspruch nahm, nicht über 25° . Die Untersuchung ergab die Bildung von Benzoylacetessigester und Dibenzoylacetessigester zu etwa gleichen Teilen.

Dagegen ist die Überführung des Glycerins nach dieser Methode ins Benzoat, falls der Gehalt der Flüssigkeit unter 2 % von ihm beträgt, eine so vollkommene, daß DIEZ¹ darauf eine zuverlässige quantitative Methode zu dessen Bestimmung hat basieren können.

Nach PANORMOW² ist zur möglichst vollständigen Benzoylierung der Kohlenhydrate eine stärkere Natronlauge, als die von BAUMANN empfohlene, zu verwenden. Er erhielt bei Anwendung von 6 Teilen Benzoylchlorid und 48 Teilen Natronlauge von 18–20 % auf 1 Teil Kohlenhydrat resp. Alkohol z. B. Pentabenzoyldextrose, Dibenzoylglykogen, Hexabenzoylmannit.

VICTOR MEYER³ macht darauf aufmerksam, daß das Benzoylchlorid des Handels oft Chlorbenzoylchlorid enthält, was zur Bildung chlorhaltiger Derivate Veranlassung giebt, und daß ihm oft, was wegen dessen großer Reaktionsfähigkeit ebenso störend sein kann, Benzaldehyd⁴ beigemischt ist.

KELLER⁵ erhitzte Phenylorthophenylenguanidin mit seinem fünffachen Gewicht **Benzoessäureanhydrid** 1 1/2 Stunden auf $130-140^{\circ}$. Nach dem Auskochen mit Sodalösung hinterblieb ein Rückstand, der sich, aus Alkohol umkrystallisiert, als das dibenzoylierte Derivat $C_{13}H_9N(C_7H_5O)_2$ erwies.

Die Verwendung des **Benzosulfonchlorids** rührt von HINSBERG⁶ her. SCHOTTEN und SCHLÖMANN⁷ stellten das Benzosulfonpiperidin $C_5H_{10}N SO_2C_6H_5$ durch Einwirkung von Benzosulfonchlorid $C_6H_5SO_2Cl$ auf Piperidin in Gegenwart wässriger Alkalilauge dar. Die Ausbeute an diesem unzersetztes flüchtigen Präparat beträgt 90 % der Theorie.

¹ Z. 11. 472. — ² B. 24. R. 971. — ³ B. 24. 4251.

⁴ B. 25. 209. — ⁵ B. 24. 2502. — ⁶ B. 23. 2962.

⁷ B. 24. 3689.

So wie hydroxylhaltige Körper durch Einführung von Acetyl- oder Benzoylgruppen u. s. w. sich häufig in gut krystallisierende Derivate überführen lassen, geben manche Kohlenwasserstoffe mit ringförmig gebundenen Atomkomplexen z. B. gut krystallisierende Verbindungen mit der **Pikrinsäure**, dem Dinitrochlorbenzol, dem Trinitrochlorbenzol und anderen. So liefert Naphtalin eine Pikrinsäureverbindung vom Schmelzpunkt 149° ,¹ eine Dinitrochlorbenzolverbindung vom Schmelzpunkt 78° ,² eine Trinitrochlorbenzolverbindung vom Schmelzpunkt 30° .³

Außer durch die Analyse lassen sich Krystalle **auf kristallographischem Wege** identifizieren. Ja, da die Analysenzahlen für alle Körper, deren summierte Formel die gleiche ist, auch die gleichen sind, können isomere u. s. w. Verbindungen durch nichts sicherer als durch die kristallographische Untersuchung voneinander unterschieden werden. Krystalle, welche für derartige Untersuchungen bestimmt sind, sollen durchaus nicht groß sein, damit sie sich bequem am Reflexionsgoniometer befestigen lassen, aber sie müssen glatte, gut spiegelnde Flächen und scharfe Kanten besitzen. —

Im Anschluß an das Vorhergehende mag noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß kalt gesättigte Boraxlösung ein Lösungsmittel namentlich für viele sonst wasserunlösliche Farbstoffe ist. Hat man z. B. Sandelholz mit Wasser ausgekocht, um ihm die Gerbsäure zu entziehen, so zieht die Boraxlösung nachher das Santalin völlig aus, welches aus dieser Lösung durch Schwefelsäure gefällt werden kann. Die Untersuchungen in der Hinsicht rühren von PALM⁴ her. Praktisch wichtig ward, daß, nachdem FRÄNKEL⁵ den hohen Desinfektionswert der im Wasser ganz unlöslichen Steinkohlenteerkresole konstatiert hatte, die Beobachtung gemacht wurde, daß diese in stark alkalischen Seifenlösungen löslich sind, was zur Herstellung von Lysol, Kreolin, Sapokarbol etc. führte. Die Vermeidung des Nachteils der starken Alkalität dieser Mittel ist nunmehr auch erreicht, indem es sich herausgestellt hat, daß die Kresole auch mittelst salicylsauren,

¹ J. B. 1857. 456. — ² B. 11. 603. — ³ B. 8. 378.

⁴ Z. A. 22. 324. — ⁵ Zeitschr. f. Hygiene 6. 521.

oder besser kresotinsauren Natriums in neutrale wässrige Lösungen zu bringen sind. Das Solveol oder Soluto ist eine etwa 25%ige Lösung von Kresolen in einem der oben genannten in Wasser gelösten Salze dar.¹ Das Ganze entspricht an das Verhalten mancher anorganischen Salze, lost sich das im Wasser unlösliche Bleisulfat reichlichst in Natriumacetatlösung.

Dialyse.

Ein sehr wenig benutztes Verfahren um krystallisierbare Körper von nicht krystallisierenden (Harzen, Eukörpern und ähnlichen) zu trennen, bildet die Dialyse von GRAHAM.²

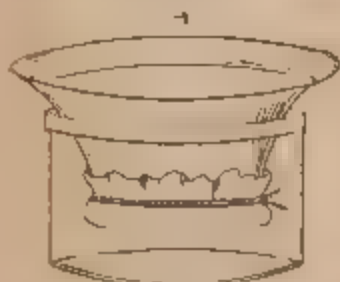


Fig. 24.

Will man ein Gemisch solcher Stoffen durch Dialyse voneinander scheiden, so bringt man ihre Lösung in ein flaches Gefäß, dessen Rand mit Pergamentpapier oder tierischer Haut überbunden ist. Hierauf schwimmt man diesen Dialysator auf einer passenden gewählten Flüssigkeit, welche in einer größeren Schale befindet, schwimmen. Nach gewisser Zeit, zumal wenn im äußeren Gefäß sich keine Flüssigkeit befindet, ist fast die Gesamtmenge der krystallisierbaren Körper in diese übergegangen. Als Norm für das Verfahren kann folgendes hingestellt werden:

Man nimmt zur Beschleunigung der Diffusion eine Membran recht groß und bringt die spezifisch schwerere Flüssigkeit in den Dialysator, der so im Wasser schwimmt, dass die Membran nicht nach innen hinein gedrückt wird.

Als Beispiel möge eine zur Gewinnung von Pepton³ von NEUMEISTER ausgeführte Dialyse mitgeteilt werden. Hühnereiweiß wurde schwach mit Essig angesäuert und durch Aufkochen koaguliert; das Filtrat ward mit Ammonsulfat gesättigt, und der durch Abfiltrieren bewirkte Niederschlag abfiltriert und mit gesättigter

¹ Deutsche med. Wochenschrift 18. 841.

² J. Ch. III. 6 u. 257. — ³ Z. B. 27. 372.

Ammonsulfatlösung gehörig ausgewaschen. In kaltem Wasser löste sich die auf diese Art erhaltene Fällung darauf fast vollkommen, und durch mehrtägige Dialyse wurde das ihr anhaftende Sulfat völlig entfernt, ohne daß wesentliche Mengen der Substanz diffundierten. Die darauf auf dem Wasserbade konzentrierte Lösung lieferte allmählich eine glasige Ausscheidung, und aus der Mutterlauge von dieser liefs sich durch Alkohol eine Fällung abscheiden, die die gleichen Eigenschaften wie die Ausscheidung gegenüber den gebräuchlichen Reagentien zeigte; nach seinem Verhalten zu diesen erhielt das so dargestellte Präparat dann eben den Namen Pseudopepton.

Es gelingt auch das Wasser in kolloidalen Lösungen durch organische Flüssigkeiten zu ersetzen, und GRAHAM gewann so Lösungen von Kieselsäure in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. SCHNEIDER¹ hat jetzt sogar kolloidales Silber in alkoholischer Lösung darzustellen gelehrt.

Höhere Temperatur, sowie öfteres nicht zu starkes Schütteln beschleunigt bei wässerigen Lösungen den Verlauf der Dialyse. Da sich das Verfahren um so mehr verlangsamt, je geringer der Gehalt an diffundierenden Substanzen wird, so ist es gut, den etwaigen wässerigen Inhalt von A nach einiger Zeit einzudampfen und neuerdings zu dialysieren.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Man führt zur Zeit Molekulargewichtsbestimmungen organischer Körper aus:

- a) mittelst der Dampfdichte;
- b) mittelst der RAOULTSchen Methode der Gefrierpunkterniedrigung;
- c) mittelst der BECKMANNSchen Methode der Bestimmung des Siedepunktes des Lösungsmittels und der Lösung der Substanz.

¹ B. 25. 1166.

a) Nach dem BOYLE-MARIOTTESchen Gesetz verhalten sich alle Gase gegen Temperatur und Druck gleich. Es ist nur verständlich, wenn in gleichen Raumteilen Gase gleich viel Moleküle vorhanden sind. Folglich findet man das Molekulargewicht aller unzersetzten gasförmigen Substanzen, wenn man das spezifische Gewicht ihrer Gase mit dem des Wasserstoffgases, als des einfachsten Körpers, vergleicht. Da aber das spezifische Gewicht des Wasserstoffgases gleich 1 gesetzt wird, das Molekulargewicht aber gleich 2 ist, weil das Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen H besteht, muß man, die Molekulargewichte vergleichen zu können, die gefundenen spezifischen Gewichte der Gase mit 2 multiplizieren.

Die spezifischen Gewichte der bei gewöhnlicher Temperatur konstanten Gase findet man durch direkte Wägung mit der also auch zugleich ihr Molekulargewicht festgemacht ist. Da wir keine Wagen besitzen, welche heißes mit Gasen der betreffenden Substanzen gefüllte Gefäße direkt zu wägen gestatten, so muß für alle bei gewöhnlicher Temperatur nicht-gasförmigen Körper, die aber durch Erwärmen in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können, die direkte Wägung umgangen werden. Die folgenden Zwecke dienen die Methoden der Dampfdichte, welche das durch Wägung nicht feststellbare spezifische Gewicht der Substanzen im Gaszustande durch Rechnung zu finden ermöglichen.

Die Anzahl der für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden ist sehr groß. Nachstehend sollen diejenigen beschrieben werden, die von VICTOR MEYER,¹ dem wir die bequemsten Verfahren verdanken, und dessen Ansicht auf diesem Gebiete jeder als ausschlaggebend betrachtet wird, empfohlen und betreffs ihrer Anwendung in folgender Art geordnet worden sind.

1. Für Körper, die nicht höher sieden, als ca. 200° und welche eine Erhitzung bis auf ca. 30° über ihren Siedepunkt ertragen, wird das von VICTOR MEYER

¹ B. 15 2777.

beschriebene Quecksilberverdrängungsverfahren angewandt, welches in Rücksicht auf die Genauigkeit der Resultate, eine kleine Menge Quecksilber, die es erfordert (ca. 35 ccm), und die Einfachheit der Operation als bequem und für diesen Zweck am geeignetsten erscheint; natürlich vorausgesetzt, daß die Substanzen Quecksilber nicht angreifen. Als Erhitzungsmittel dienen Wasser, Xylol, Anilin, Äthyl- und Amylbenzoat, sowie Diphenylamin.

2. Substanzen, welche bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt flüchtig sind, oder eine Erhitzung über den Siedepunkt nicht ertragen, werden, falls sie nicht höher siedend, als 310° , und auf Quecksilber nicht einwirken, nach der ausgezeichneten Methode von HOFMANN untersucht.

3. Für schwer flüchtige, auf Metalle nicht einwirkende Substanzen, die zwischen 260° und 420° siedend, wird das von VICTOR MEYER beschriebene, auf Verdrängung von Woodscher Legierung beruhende Verfahren angewendet.

4. Zur Bestimmung der Dampfdichte noch höher siedender Körper, sowie aller Substanzen, die auf Metalle einwirken, dient das VICTOR MEYERSche Luftverdrängungsverfahren.

5. In denjenigen Fällen, in denen schwer flüchtige Körper nur bei vermindertem Druck resp. unterhalb ihres wahren Siedepunktes unzersetzt verdampfen, wird man das von ROBERT DEMUTH und VICTOR MEYER¹ angegebene Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte von Körpern unterhalb ihrer Siedetemperatur benutzen, oder sich etwa des EYKMANSchen² oder SCHALLSchen³ Verfahrens bedienen.

Ausführung von 1.⁴ Die Heizflüssigkeit, von welcher man nicht mehr als 50—60 ccm bedarf, kommt in den dünnwandigen Glaskolben, dessen Kugel ca. 80 ccm faßt, während der Hals bei einer Länge von 750 mm einen Durchmesser von etwa 42 mm hat. Bei oft wieder-

¹ B. 23. 311. — ² B. 22. 2754. — ³ B. 25. 1491. — ⁴ B. 10. 2068.

holter Benutzung dieser Glasmäntel macht sich der Stand geltend, daß die Kugeln derselben, durch häufiges Erhitzen und Abkühlen empfindlich gemacht, springen. Zur Vermeidung dessen empfiehlt VICTOR MEYER¹, einen gußeisernen Tiegel zu bedienen, dessen Rand solche Form erhalten hat, daß man in denselben, nach Dichtung mit Quecksilber, bequem ein gläsernes Gefäß einstellen kann. Solche Dampfjäntel springen fast nie und wenn es geschähe, könnte der gläserne Cylinder jederzeit weiteres durch einen neuen ersetzt werden.

Das aus dünnem Glase gefertigte Gefäß *A*, in welches die zu untersuchende Substanz und das Quecksilber gebracht werden, und welches ca. 35 cem faßt, ist aus der Zeichnung (Fig. 25) verständlich. Das schmalere Scherrohr hat eine lichte Weite von 6 mm. Um es in vertikaler Stellung in den Dampfjäntel einhängen zu können, ist ein dünner Draht in der in der Figur angedeuteten Weise um dasselbe geschlungen und dieser an einen hakenförmig gebogenen starken zweiten Draht gehängt, welcher an einem Stativ befestigt wird. Bei Ausführung der Bestimmung wird die Substanz, von welcher einige Centigramme genügen, wenn sie flüssig ist, in einem HOFMEISER'schen Fläschchen, dessen Kapazität, wie es BRÜHL² angegeben, durch Einbringen von etwas Quecksilber beliebig modifiziert wird, wenn fest, im offenen Eimer abgewogen, in den Glasapparat *A* eingeführt, und dieser mit der Substanz auf der Trierwage bis auf einige Centigramme genau gewogen. Der Glasapparat wird dann mit Quecksilber gefüllt, die Kapillare bei *C* zugeschmolzen und, nachdem er abermals gewogen, an dem Draht in den Kolben eingeführt.

Die Flüssigkeit im Kolben wird nun zum Sieden erhitzt. Dient Wasser zur Heizung, so entweicht dieselbe teilweise; höher siedende Substanzen, wie Anilin, kondensieren sich wenige Centimeter über dem Quecksilbergefaß. Ein Bedecken des Kolbenhalses ist unnötig, da der Dampf dieser Substanzen weit unter dem Siedepunkt

¹ B. 19. 1862. — ² B. 9. 1371.

selben vollständig verdichtet wird, so daß man den Versuch beliebig lange fortsetzen kann. Sobald längere Zeit kein Quecksilber mehr ausfließt, hebt man den Apparat aus dem Kolben und wägt ihn nach dem Erkalten abermals bis auf Decigramme. Nachdem Barometer-

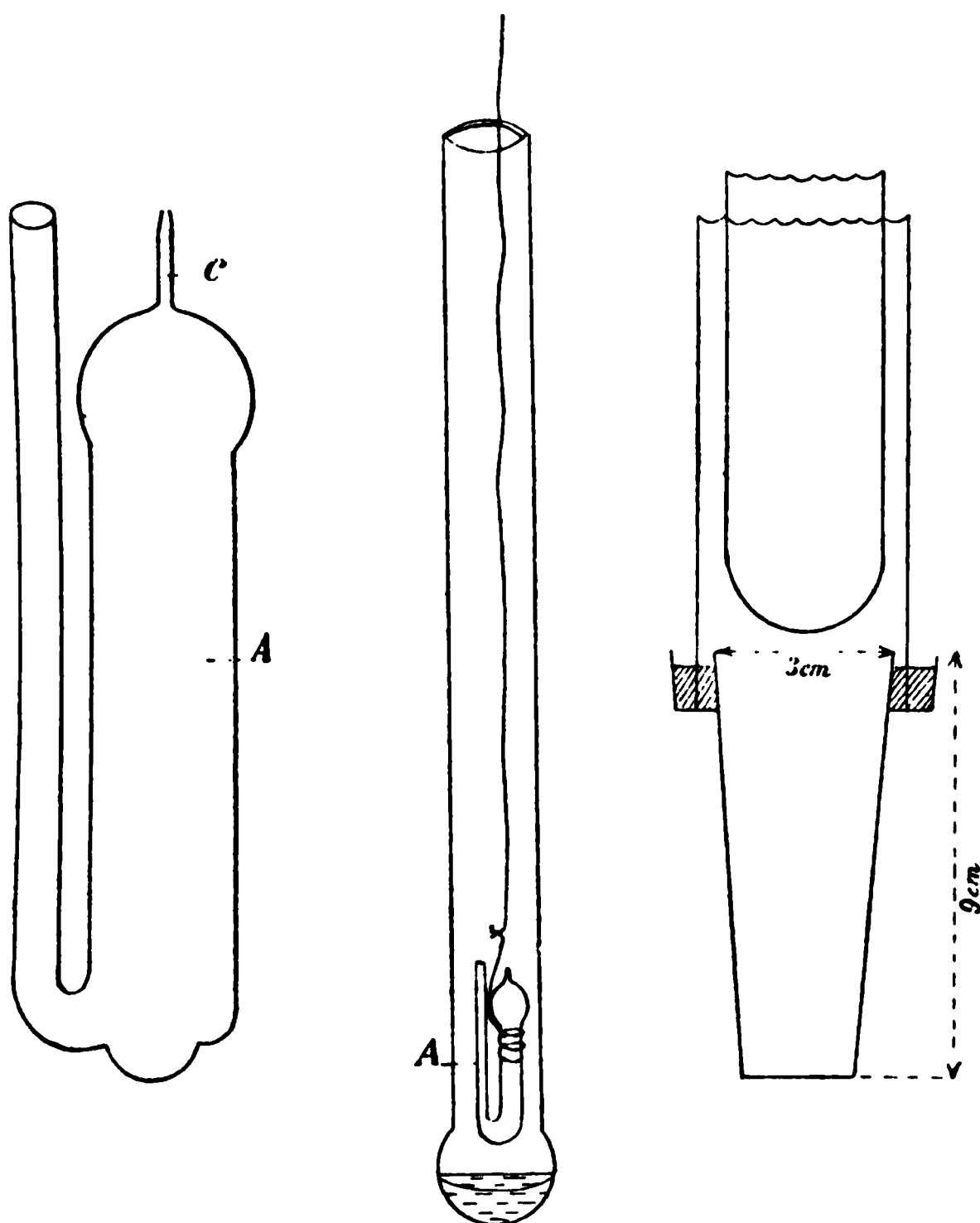


Fig. 25.

und Anfangstemperatur des Quecksilbers (Zimmertemperatur) ermittelt sind, ist noch die wirksame Quecksilbersäule im Schenkelrohr zu messen. Man öffnet zu diesem Zweck die Kapillare bei C, bewirkt durch geeignetes Neigen des Apparates, daß sich das Schenkelrohr ganz mit Quecksilber füllt, und markiert nun den Stand

des Quecksilbers im weiteren Schenkel durch einen Punkt mit der Schreibfeder. Die Höhendifferenz von diesem Punkte bis zum Ende des schmalen Schenkelrohrs wird bei Zimmertemperatur gemessen und der den Barometerstand angegebenden Millimeterzahl zuaddiert. Für genaue Berechnung ermittelt man auch den Inhalt des Fläschchens, indem man die Menge Quecksilber, welche es faßt, bis auf die Decigramme wägt. Um das Gefäß *A* von neuem benutzen zu können, hat man für Erhaltung der Kapillare *C* zu sorgen.

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$d = \frac{S \cdot (1 + 0,00366 T) \cdot 7988000}{P + p - s[(a+q)(1 + 0,0000303(T-t)) + r(1 + 0,00018(T-t))(1 + 0,00018(T-t))]}$$

Es ist hierbei

S = das Gewicht der angewandten Substanz.

T = die Dampftemperatur.

t = die Zimmertemperatur.

P = der auf 0° reduzierte Barometerstand.

p = die wirksame Quecksilbersäule.

s = die Tension der Quecksilberdämpfe bei der Dampftemperatur.

a = das Gewicht der angewandten Menge Quecksilber.

q = das Gewicht des Quecksilbers, welches das Gefäß *A* faßt.

r = das Gewicht des nach Beendigung des Versuches in dem Schenkelapparat bleibenden Quecksilbers.

13,59 ist das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei 0°, 0,0000303 der Ausdehnungskoeffizient des Glases bei 0°, 0,00018 der des Quecksilbers (bei Temperaturen unter 240° ist der letztere gleich 0,00019 zu setzen).

Die Dampftemperatur braucht beim Versuch nicht festgestellt zu werden, da die Siedepunkte der Heizflüssigkeiten bekannt sind. Bei Anwendung von Amylbenzoldampf ist nach MEYER die Dampftemperatur gleich 270° bei Diphenylamindampf gleich 290°. Die Abweichungen von den für diese Körper sonst angegebenen Siedepunkten rührt daher, daß sie bei den Dampfdichtebestimmungen zusammen mit Quecksilber sieden.

Methode von
Hofmann.¹

Man füllt eine
1 m lange
Röhre, deren
Ende man vor
der Lampe zuge-
zogen hat, mit
Silber, stülpt
dieser Queck-
silber, so daß
die Röhre
luftleeren
von etwa
1 cm hat, und be-
stimmt die Höhe der
Silbersäule in
der Röhre über dem
Niveau des Queck-
silbers in der Wanne
auf dem Meterstand.

Es ist voraus-
gesetzt, daß, wie
im Verfahren
oben verlangt,
sowohl wie
das Silber völlig
trocken

Alsdann
man die ab-
gewogene Substanz
in einem kleinen
Reagenzglas — siehe
vorhergehende

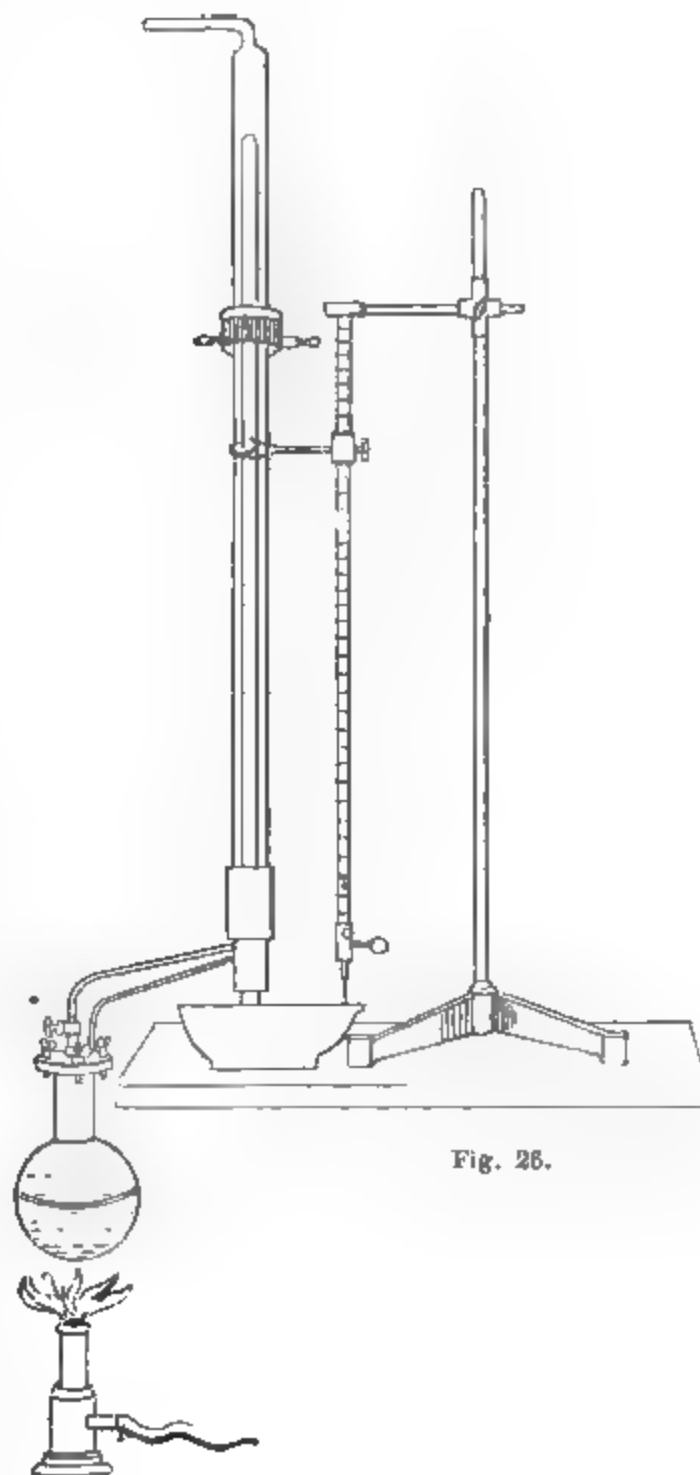


Fig. 26.

¹ 1. 1804 und 9. 1804.

Quecksilber reinigt man am bequemsten durch Destillation
in einem Reagenzglas in dem von WEINHOLD angegebenen Glas-
gefäß, welches nur wenig Aufsicht erfordert und der stündlich
1 kg liefert.

Verfahren — in die Röhre, und umgiebt diese mit einem Mantel, welcher oben in ein rechtwinkelig abgebogenes Rohr endigt. Der Dampf der als Heizflüssigkeit dienenden Materialien tritt unten ein (Fig. 26), und was sich kondensiert, läuft in den Siedekolben zurück; etwaige Dämpfe können oben durch das Rohr entweichen. Sobald die Substanz in den gasförmigen Zustand übergeht, drückt das Niveau des Quecksilbers herab. Nachdem dieses stationär geworden ist, stellt man das Pendelkathetometer ein und klebt, der Einstellung entsprechend, nach dem Erkalten des Apparates und der Entfernung des Glasmantels, einen Papierstreifen auf die Glasröhre. Man hat auf die Weise das Volum bestimmt, welches der Dampf am Schlusse des Versuches einnahm. Um die Volum in Kubikcentimetern zu wissen, hat man die Röhre nur noch bis zur Marke mit Quecksilber zu füllen und das so erhaltene Quecksilbervolum auf einer Waage, welche noch ein halbes Gramm angiebt, zu wägen. Der Quotient des Gewichtes in Grammen durch das Volumgewicht des Quecksilbers giebt das Volum in Kubikcentimetern.

Die Höhe der Quecksilbersäule über dem Niveau des in der Schale befindlichen Quecksilbers ist bestimmt, und das bei der Temperatur des Heizdampfes festgestellte Volumen wird auf 0° und 760 mm Barometerstand umgerechnet. Dies geschieht nach folgender Formel, welche das spezifische Gewicht des Dampfes auf Wasserstoff gleich 1 berechnet angiebt.

$$D = \frac{760 (1 + 0,00365 t') p}{V \cdot 0,0012934 \cdot B}$$

$$B = \frac{b}{1 + 0,00018 t} \left(\frac{b'}{1 + 0,00018 t'} + 1 + 0,00018 t'' + s \right)$$

Es ist hierbei

D = das gesuchte spezifische Gewicht.

V = das Volumen des Dampfes bei t' .

t = die Zimmertemperatur.

t' = die Dampftemperatur.

t'' = die mittlere Temperatur der kalten nicht verdampft bespülten Quecksilbersäule.

p = das Gewicht der angewandten Substanz.

b = der auf 0° reduzierte Barometerstand.

b' = Höhe der Quecksilbersäule unterhalb des Dampf-
mantels.

b'' = Höhe der Quecksilbersäule innerhalb des Dampf-
mantels bei der Versuchstemperatur t' .

s = Spannkraft des Quecksilberdampfes bei der Dampf-
temperatur.

0,00018 ist der Ausdehnungskoeffizient des Queck-
silbers.

Spannkraft des Quecksilberdampfes in Milli-
metern (nach REGNAULT).

Temp.	Spannkr.	Temp.	Spannkr.	Temp.	Spannkr.
100°	0,75	180°	11,00	260°	96,73
120°	1,53	200°	19,90	280°	155,17
140°	3,06	220°	34,70	300°	242,15
160°	5,90	240°	58,82	320°	368,73

Beschreibung des Verfahrens 3, zur Dampfdichte-
bestimmung bei $444,2^{\circ}$ (Siedepunkt des Schwefels) un-
zersetzt flüchtiger, auf Woodsches Metall nicht einwirkender
Substanzen.¹

Die zu untersuchende Substanz wird in Glaseimerchen,
die in Figur 27 in natürlicher GröÙe abgebildet sind, ab-
gewogen. Die Menge der Substanz richtet sich natürlich
nach dem erwarteten Molekulargewicht, und werden daher
Gefäßchen für Substanzen mit kleinem Molekulargewicht
angewandt, welche noch kleiner als die gezeichneten
sind, damit das Dampfvolum kleiner, als das der Glas-
kugel, bleibt. Dieselben sind ein wenig gekrümmt, um
sie bequem von A aus in die Kugel einführen zu können.

Zur Einfüllung der Substanz in das zuvor genau ge-
wogene Eimerchen wird dies an einen Platindraht
gebunden und in der in einem engen Reagensrohr ge-
schmolzenen Substanz untergetaucht; ein etwa zurück-
bleibendes Luftbläschen entfernt man leicht durch Be-
wegen, Erwärmen, oder, wenn nötig, durch Berühren

¹ B. 9. 1220.

mit einem kapillaren Glasfaden. Das wieder be-
gezogene Eimerchen wird nach dem Erstarren der
stanz, nachdem es vom Draht abgelöst und mit
abgewischt ist, gewogen. Hat man zu wenig Sub-
für diese Art
der Fällung, so
schmilzt man
direkt im
Eimerchen.

Eines Stöpsels
bedarf es nicht,
da die im Ge-
fäßchen er-
starrte Sub-
stanz so fest
abhärtet, daß
keine Spur der-
selben verloren
geht. Das Ge-
fäß wird als-

dann in die sorgfältig gereinigte
und getrocknete Kugelhöhre bei
A eingeführt. Für Flüssigkeiten
dienen HOFMANNsche Fläsch-
chen, die eine leichte Krümmung
haben.

Die Kugelhöhre, deren Ka-
pillare bei *B* noch offen ist,
wird samt dem die Substanz ent-
haltenden Eimerchen auf der
größeren Wage bis auf Deci-
gramme gewogen, dann an dem
Schenkelrohr *A* in eine, an ein
Stativ befestigte Klammer ge-
spannt und mit der Woodschen
Legierung gefüllt. Letztere hat man zuvor, wenn
zum erstenmal gebraucht wird, einigemal unter Be-
dann unter Weingeist auszukochen und darauf andan-
im Wasserbade unter Umrühren und Entfernen

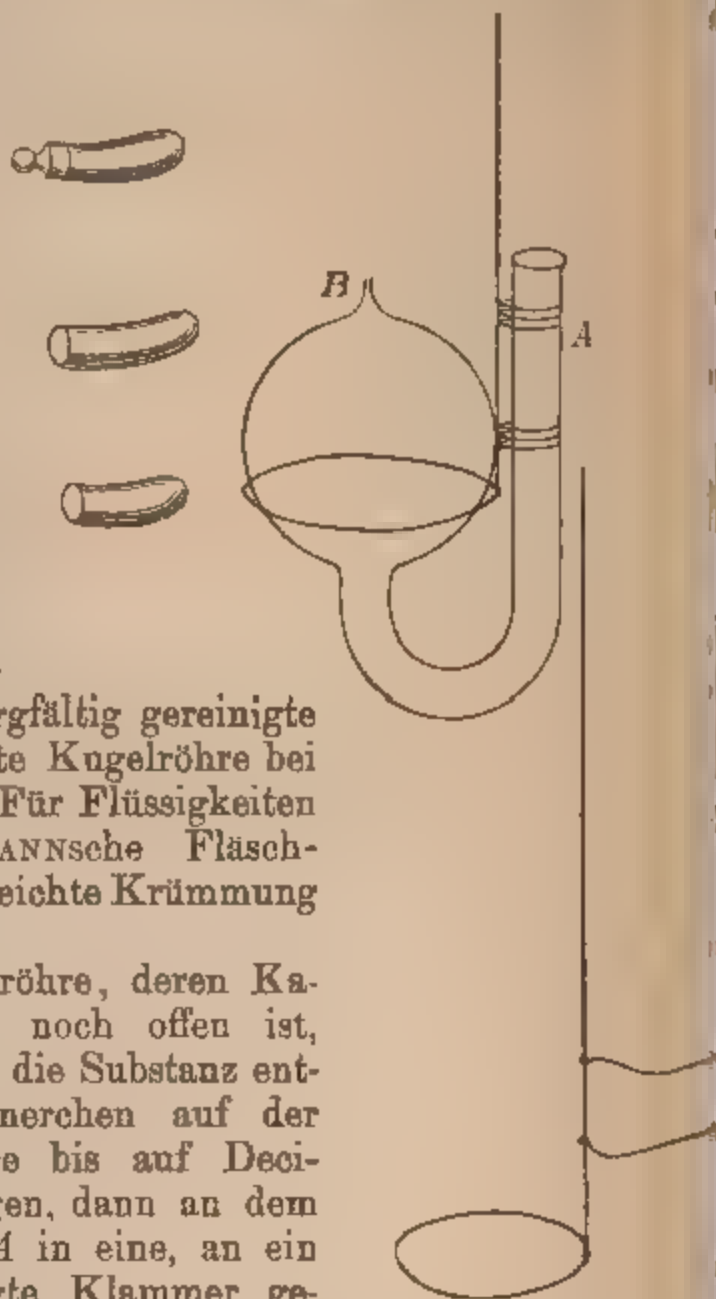


Fig. 27

nen Menge schaumiger Schlacke zu trocknen. Ist sie zu Bestimmungen gebraucht, so wird sie nur mit Weingeist ausgekocht und ebenso getrocknet. Man bringt sie in einer mit Ausguß versehenen Porzellantasche, in der man sie erstarren läßt, im Exsiccator auf. Wenn sie in die Röhre einzufüllen, wird sie jedesmal zuerst im Wasserbade geschmolzen, dann über einer kleinen Flamme zur vollständigen Entfernung der Feuchtigkeit einige Zeit ziemlich stark (auf ca. $150-180^{\circ}$) erhitzt; hierauf läßt man sie dann bis auf ungefähr 100° abkühlen und gießt sie bei *A* in die Kugelhöhre; während des Eingießens der ersten Anteile muß durch Hülfe des Stativs diese so gehalten werden, daß das Substrat enthaltende Gefäßchen nicht in das Schenkelrohr fällt, sondern in der Kugel bleibt, was beim Eingießen der ersten Metallmenge von selbst erfolgt. Bei dieser Arbeit bedient MEYER sich, um die 100° warme Schale sicher zu fassen, eines ledernen Handschuhs.

Ein am Substanzgefäß etwa hängen bleibendes Luftbläschen wird vor der gänzlichen Füllung leicht durch Aufsteigen und Bewegen in die Höhe getrieben und durch die Kapillare bei *B* entfernt. Eine dann noch zurückbleibende minimale Spur von Luft hat auf das Resultat einen äußerst geringen Einfluß. Sind der bei *A* scharf abgeschnittene Schenkel, sowie die Kugel und Kapillare mit dem Metall gefüllt, so schmilzt man die Kapillare ab.

Um nun den Apparat mit Metall von genau der Temperatur des siedenden Wassers anzufüllen, hängt man ein Gefäß freischwebend mittelst eines Draalthalters ähnlich der Figur 27 (derselbe ist, um ihn bequem aufhängen zu können, am oberen Ende umgebogen, die in der Figur bezeichneten Fäden, die hernach erwähnt werden, sind demselben nicht vorhanden) in ein Becherglas oder ein Gefäß mit siedendem Wasser, wodurch bei *A* einige Tropfen Metall ausgetrieben werden. Nach einigen Minuten zieht man denselben aus dem Wasserbade, entfernt den bei *a* aufschwimmenden Tropfen, sowie die tragende Metallkuppe mit einem Stück Fließpapier

trocknet den Apparat mit einem Tuch und wägt ihn abermals bis auf Decigramme genau. Darauf befestigt man ihn an einem in Figur 27 abgebildeten Halter von starkem Eisendraht durch Umschlingen der an demselben festgebundenen, aus dunnem eisernen Klaviersaitendraht bestehenden Fäden in vertikaler Stellung. Alle Operationen gelingen mit Leichtigkeit, und der Apparat ist von einem mit Quecksilber gefüllten nicht zu unterscheiden. Vor dem Wagen erstarrt das Metall im Schenkelrohr; man darf dasselbe aber nicht vollkommen erkalten lassen, da alsdann (nach ca. $\frac{3}{4}$ Stunden) der Apparat bersten würde.

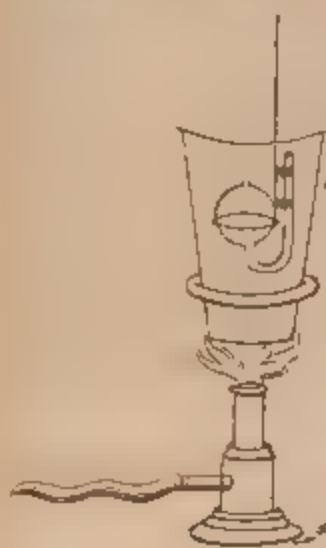


Fig. 2b.

Das Erhitzen im Schwefeldampf geschieht in einem gusseisernen Tiegel von ca. 400 ccm Inhalt. In diesem befinden sich ca. 120—130 g Schwefel. Man hängt nun den Apparat so auf, daß die Glaskugel etwa in der Mitte des Tiegels sich befindet; ein durchbohrter Deckel schließt den Tiegel, welcher durch einen Vierbrenner erhitzt wird. Kocht der Schwefel, so dringt aus den Fugen ein Dampfstrom, welcher sich zu einer $\frac{1}{2}$ Fuß langen Stieflamme entzündet. Das Ganze befindet sich deshalb unter einem gut ziehenden

Abzuge.

Nach 25 Minuten etwa löscht man die Flamme, hebt den Deckel und zieht das Gefäß aus dem Tiegel. Sofort markiert man den Spiegel des Metalles in der Kugel durch Berühren derselben mit einem Glasstäbchen, an dessen Spitze man einen Tropfen Siegellack angeschmolzen hat. Es entsteht hierdurch ein bleibender Fleck, welcher nach dem Wägen und Erkalten die Höhe der wirksamen Säule im Schenkelrohr zu bestimmen gestattet. Da das spezifische Gewicht des Metalles bei $444,2^{\circ}$ sich zu dem des Quecksilbers wie 2 : 3 verhält, werden die gefundenen Anzahl Millimeter mit $\frac{2}{3}$ multipliziert und zum Barometerstande addiert. Nachdem der Kugelapparat äußerlich

nach leichtes Abreiben mit Fließpapier gereinigt, wird wieder auf der gröberen Wage gewogen.

Die Dampfdichte berechnet sich nach folgender Formel:

$$\text{Dichte (bezogen auf Luft = 1)} = \frac{S \cdot 14146000}{(a - 0,036 b) (P + \frac{1}{2} p)}$$

Es ist hierbei S das Gewicht der angewandten Substanz, b das des angewandten — a das des ausgeflossenen Metalles, P der Barometerstand, p die Länge der das Niveau in der Kugel überragenden Metallsäule; 0,036 ist der Ausdehnungsverlust der Legierung.

Da Schwefel das Metall nicht angreift, gewinnt man das Ausgeflossene durch Umschmelzen wieder. Die Kugel wird behufs Wiedergewinnung des Metalles zerschlagen. Das Eimerchen wird mit Salpetersäure ausgekocht.

Das Woodsche Metall,¹ dessen sich MEYER bedient, besteht aus 15 Teilen Bi, 8 Teilen Pb, 4 Teilen Sn und 1 Teil Cd. Es schmilzt schon unter 70°, und kann man mit ihm fast so bequem wie mit Quecksilber arbeiten; es wird es von den meisten organischen Dämpfen nicht angegriffen und läßt sich, wenn verunreinigt, außerordentlich leicht säubern.

Verfahren 4. Das VICTOR MEYERSche Luftverdrängungsverfahren.

Denkt man sich² ein Gefäß von der in der Fig. 29 angegebenen Form mit ungefähr 100 ccm Inhalt durch einen stets bis zu derselben Tiefe einzutreibenden Gutschukpfropfen, an dessen Stelle später ein Hahn treten ist, verschlossen, in den Dampf einer siedenden Flüssigkeit, oder wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, in ein Metallbad getaucht, so wird nach einiger Zeit der Erhitzung die Temperatur eine konstante werden. Es wird also aus der Abflußröhre a bei f keine Luft mehr austreten, was leicht daran zu erkennen ist, daß über der in einer Wanne unter Wasser befindlichen Öffnung f keine Blasen mehr aufsteigen. Wird alsdann der f eine mit Wasser gefüllte graduierte Röhre gestülpt,

¹ B. 9. 1217. — ² B. 11. 1867.

bei d geöffnet, die abgewogene Substanz hineingeworfen und d schnell wieder verschlossen, so wird, vorausgesetzt, daß die Temperatur hoch genug ist, die Substanz verdampfen und eine ihrem Dampfvolument entsprechende Luftmenge bei f austreten, die mit der geteilten Rohre gemessen werden kann. Damit das herabfallende Substanzfläschchen den Boden des Luftgefäßes nicht zertrümmere, ist derselbe mit etwas Sand oder Asbest bedeckt. Ist die Menge der Substanz so klein, daß der Dampf nur den unteren Teil des Gefäßes erfüllt, und geht die Verdampfung sehr schnell vor sich, so wird der durch die Diffusion des Dampfes entstehende Fehler sehr gering werden.

Der spezielle Apparat¹ hat dann folgende Form erhalten. Das Gasentbindungsrohr a ist so klein wie möglich gewählt worden. Sein Durchmesser beträgt 1 mm, seine Länge 140 mm. Die Substanzmenge wird so gewählt, daß ihr Dampf weniger als die Hälfte vom Rauminhalt des Glasapparates b einnimmt. Dieser letztere besteht aus einem cylindrischen Gefäß von ca. 100 ccm Inhalt und 200 mm Höhe, an welches ein Glasrohr von 600 mm Länge und 4–6 mm lichter Weite angeschmolzen ist. In einer Höhe von 500 mm ist das enge Gasentbindungsrohr angeschmolzen. Arbeitet man bei Temperaturen bis zu

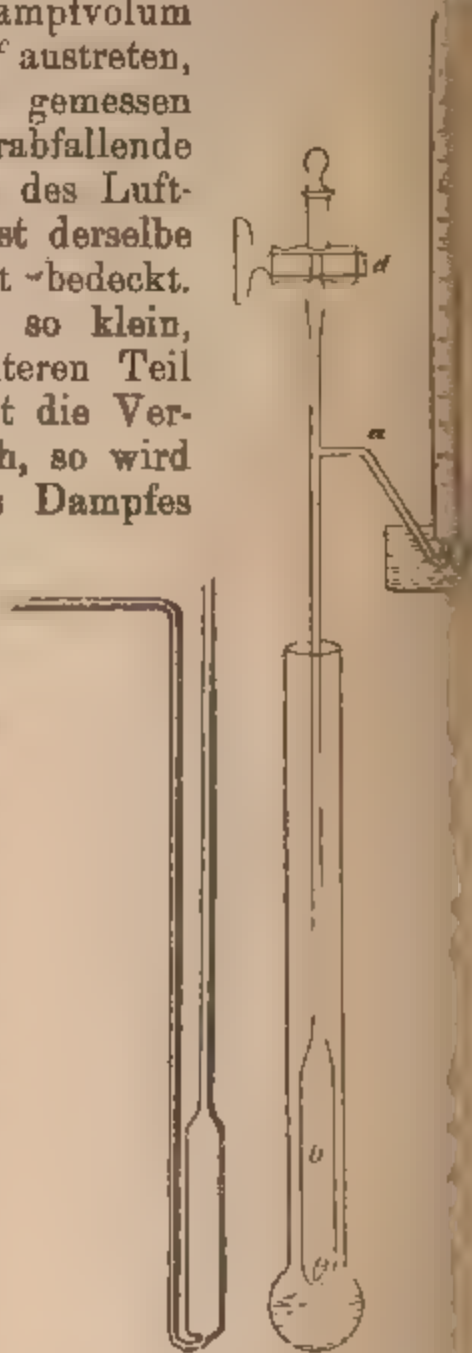


Fig. 29.

¹ B 11 2254

Siedepunkte des Diphenylamins (310°), so wird das Gefäß in den Glaskolben *c* eingehängt, dessen Kugel etwa 80 ccm faßt, und dessen Hals ca. 520 mm Länge und 40 mm Durchmesser hat, derselbe Erhitzungsmantel also, wie er für das erste Verfahren benutzt wird (siehe dort). Als Heizflüssigkeiten dienen auch hier: Wasser, Xylol, Anilin, Äthylbenzoat, Amylbenzoat und Diphenylamin. LADENBURG verwendete Anisol.¹ Die Körper brauchen übrigens nicht rein zu sein, da beim Kochen unter Rückfluß ja auch Gemische konstante Siedetemperatur annehmen, und der Grad dieser bei der Rechnung nicht in Betracht kommt.

Für Temperaturen über 310° hält man eiserne unten zugeschweißte Röhren (Gasröhren) als Dampfmäntel vorrätig,² in welchen etwas Anthracen (Siedepunkt 335°), Antrachinon (Siedepunkt 368°) und Schwefel (Siedepunkt 444°) ein für allemal parat gehalten werden. Für noch höhere Temperatur (518°) dient eine Eisenröhre mit Phosphorpentasulfid³, welches man, weil es nicht luftbeständig, zweckmäßig frisch bereitet, indem man roten Phosphor und Schwefel im Verhältnisse von 2 zu 5 Gewichtsteilen zusammenschmilzt und das Produkt ohne Reinigung verwendet.

Für noch höhere Temperaturen, die aber bei organischen Substanzen wohl nicht vorkommen werden, dient ein Bad von geschmolzenem Blei.⁴

Die Ausführung der Dampfdichtebestimmung beginnt damit, das Glasgefäß *b*, dessen Inhalt nicht bekannt zu sein braucht, in den Dampfmantel einzuführen. Auf dem Boden des Gefäßes hat man, wie bereits erwähnt, etwas Asbest, Sand oder wohl auch Quecksilber gebracht. Das Entbindungsrohr *a* läßt man in einer Wanne unter Wasser münden, die obere Öffnung des Glasapparates trägt als Verschluss die MAHLMANNSche Fallvorrichtung,⁵ welche darin besteht, daß sich oben im Halse des Apparates,

¹ B. 21. 762. — ² B. 17. 1335.

³ Die Verwendung des Phosphorpentasulfids für diesen Zweck rührt von HITTORF (*Pogg. Ann.* 126. 193.) her.

⁴ B. 11. 2255. — ⁵ Z. P. 1. 157.

wenige Centimeter unter dem Stopfen, ein Glashahn mit sehr weiter Durchbohrung befindet, welche das Eimerchen bequem passieren kann. In den kleinen Raum zwischen Glashahn und Stopfen wird die abgewogene Substanz nach dem Konstatwerden der Temperatur gebracht, und durch Drehung des Hahnes wird bewirkt, daß sie in das Gefäß stürzt. Darauf stülpt man sogleich eine bereits in der Wanne parat stehende, mit Wasser gefüllte graduierte Röhre, wie sie für Stickstoffbestimmungen dient, über die Mündung des Entbindungsrohrs. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Minute verdampft die Substanz und drängt in raschem Strome eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge in die Röhre. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten, öffnet man den Stopfen, stellt die Meßröhre in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten Cylinder, so daß das Niveau innerhalb und außerhalb des Rohres gleich steht, liest nach einiger Zeit das Luftvolumen ab, notirt den Barometerstand und Temperatur des Wassers im Cylinder und hat nun alle Daten zur Berechnung der Dichte, die sich aus der Formel

$$D = S \cdot \frac{1 + 0.003665 t - 5.7780}{B - w} \cdot V$$

ergiebt

Es ist hierbei:

S = Gewicht der angewandten Substanz.

B = der auf 0° reduzierte Barometerstand.

w = Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t .

V = das gemessene Luftvolum.

t = die Temperatur des Zimmers resp. des Wassers im Cylinder.

Das Abwägen der zu untersuchenden Körper geschieht in Eimerchen; feste Substanzen bringt man in die Form von Stäbchen, die man ohne Anwendung eines Gefäßes in den Apparat stürzen läßt. Ihre Bereitung gelingt bei schmelzbaren Substanzen mit großer Leichtigkeit folgendermaßen:¹ Man bringt die zu untersuchende Substanz in einem Schälchen zum Schmelzen und saugt

¹ B 23. 313.

von der geschmolzenen Masse in einer ca. 2 mm weiten und 6 cm langen Glasröhre so viel auf, daß dieselbe etwa $\frac{2}{3}$ damit gefüllt ist. In der kalten Glasröhre erstarrt die flüssige Masse meist sehr rasch und haftet, wenn gänzlich fest geworden, nur noch an einzelnen Stellen des Glases. Bewegt man nun ein solches Röhrchen über einer kleinen Flamme hin und her, daß die im Innern befindliche Substanz nur an den Stellen, an welchen sie das Glas berührt, eben zu schmelzen beginnt, so läßt sich mittelst eines Drahtes ohne Schwierigkeit die ganze Masse in Form eines gleich dicken Stäbchens aus der Röhre hinausschieben. Die Anwendung derartiger Stäbchen empfiehlt V. MEYER wegen der überaus großen Bequemlichkeit beim Aufbewahren, beim Abwägen und beim Einführen in den Dampfdichtebestimmungsapparat ganz allgemein. Man verwendet höchstens 0,1 g Substanz, damit ihr Dampf sicher weniger als 50 ccm beträgt.

Bei Körpern, auf welche Sauerstoff einwirkt, füllt man das Gefäß *b* (Figur 29) vor dem Versuche an Stelle der Luft mit trockenem Stickstoff, welchen man mittelst einer Glasröhre, die bis auf den Boden des Gefäßes reicht, bis zur völligen Verdrängung der Luft einleitet; oder man bedient sich solcher Gefäße, welche ein in der abgebildeten Art angeschmolzenes Glasrohr¹ tragen, das den Stickstoff vom Boden aus einzuleiten gestattet.

Das Stickgas bereitet MEYER nach dem GIBBS-BÖTTGERSchen Verfahren² durch Kochen einer Lösung von 1 Teil Kaliumbichromat, 1 Teil Ammoniumnitrat, 1 Teil käuflichem Natriumnitrit und 3 Teilen Wasser, findet es aber zweckmäßig, das Gas vor dem Gebrauche durch Leiten über eine Schicht glühenden Kupfers von jeder Spur Sauerstoff zu befreien.

Verfahren 5 von ROBERT DEMUTH und VICTOR MEYER zur Bestimmung der Dampfdichte von Körpern unterhalb ihrer Siedetemperatur.³

¹ B. 21. 688.

² *Jahresb. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M.* 1876—77. 24.

³ B. 23. 311.

Eine Methode für diesen Zweck, die HOFMANNsche, welche, wo es sich um möglichste Schärfe der Zahlenwerte handelt und die Natur der Substanzen es zulässt, ihre Überlegenheit über die anderen Methoden stets behaupten wird, ist im Vorhergehenden bereits beschrieben. Seitdem man aber, nachdem V. MEYER sein Gasverdrängungsverfahren bekannt gegeben hat, im Punkte der Bequemlichkeit viel höhere Anforderungen an Dampfdichtebestimmungen stellt, sind Apparate für den Zweck in großer Zahl ersonnen worden; sie alle ermangeln jedoch des Vorzuges, welchem das ursprüngliche Verfahren seine Verbreitung verdankt, nämlich der Einfachheit.

Im Tageblatt der 62. Naturforscherversammlung zu Heidelberg 1889 finden sich die ersten Mitteilungen über dieses fünfte Verfahren, welches von der Betrachtung ausgeht, daß bei jeder Dampfdichtebestimmung nach dem Gasverdrängungsverfahren eine Verdünnung des Dampfes mit dem als Sperrflüssigkeit dienenden Gase stattfindet. Diese Verdünnung genügt nun, wenn man für rasche Ausbreitung der in den Apparat geworfenen Substanz auf dem Boden desselben Sorge trägt, um eine ähnliche Wirkung hervorzubringen, wie eine mäßige Verdünnung mit der Luftpumpe. Arbeitet man in einer Atmosphäre von Luft, so ist die Wirkung keine sehr große; wendet man aber den viel rascher diffundierenden Wasserstoff als Sperrflüssigkeit an, so sind die erhaltenen Resultate überraschend.

Äußerst bequem gestaltet sich das Arbeiten, wenn die zu untersuchenden Körper in Stäbchenform verwandelt werden können (siehe das vorhergehende Verfahren). Solche Substanzen breiten sich, weil sie auf dem Boden des Apparates schmelzen, selbst in genügender Weise aus. Bei Flüssigkeiten, die natürlich die Anwendung eines Gefäßchens unerläßlich machen, kann die unbedingt erforderliche rasche Ausbreitung sehr leicht erreicht werden, wenn man die Substanz in Eimerchen aus Woodschem Metall (siehe Seite 95) abwägt, welche nach dem Hinabstürzen in den warmen Teil des Apparates schmelzen und so die sofortige Ausbreitung der Sub-

stanz bewirken. Diese Eimerchen lassen sich, nötigenfalls durch Abfeilen der äußeren Oberfläche, leicht so dünnwandig herstellen, daß ein Zerbrechen der Birne beim Hinabstürzen derselben ausgeschlossen ist, wovon man sich vor Ausführung des Versuches zweckmäßig überzeugt, indem man das leere Eimerchen mehrmals in die später zu benutzende Birne fallen läßt. Bei Anwendung dieser Gefäßchen ist die Untersuchung von Flüssigkeiten ebenso leicht und bequem durchführbar, wie die von festen Körpern. Nur selten, wenn nämlich die Substanz Woodsches Metall angreift, oder wenn die Temperatur des Versuches niedriger liegt, als der Schmelzpunkt des Metalles, ist die Anwendung desselben ausgeschlossen. In solchen Fällen werden gläserne Gefäßchen verwandt. Man muß dann beim Einführen deren Stöpsel lüften (bei schwerer flüchtigen Flüssigkeiten wird ein solcher überhaupt nicht angewandt) und sogleich nach ihrem Hinabstürzen aus der Fallvorrichtung durch tüchtiges Klopfen an dem Halse der Birne mittelst Zeige- und Mittelfingers das Ausfließen der Substanz aus ihnen bewirken. Diese letzteren müssen kurz und weit gewählt werden, so daß sie sicher am Boden der Birne horizontale Lage annehmen und daher leichtes Ausfließen gestatten.

Die Birne soll einen Inhalt von ca. 100 ccm bei einem Durchmesser von 3 cm haben. Ihr Boden, welcher nicht zu dünnwandig sein darf, wird etwas abgeplattet, um eben die Ausbreitung der Substanz und damit die Raschheit der Verdampfung zu befördern. Der Stiel sei nicht über 4—5 mm weit. Die Substanz ist in richtiger Menge gewählt, wenn das verdrängte Gasvolum nicht weniger, aber auch nicht mehr als 9—11 ccm beträgt.

Erwähnt sei noch, daß es für die hier beschriebene Methode durchaus unzulässig ist, den Boden der Birne, um ein Zertrümmern desselben durch das herabfallende Eimerchen zu verhindern, mit Sand, Asbest u. dergl. zu bedecken, weil dann die Substanz aufgesogen und dadurch die Verdampfung derselben sehr verlangsamt wird. Wo ein Schutz des Bodens passend erschien, haben sich M. und D. kleiner Platinspiralen bedient, welche, auf dem

Boden der Birne befindlich, den gleichen Zweck erfüllt wie Sand oder Asbest. Indessen bedarf es auch nicht, sobald man nur möglichst dünnwandige und sehr leichte Gefäßchen benutzt. Falls es zu erscheinen, kann auch der Boden der Birne mit Quecksilber bedeckt werden.

Unter diesen Umständen geben also die Substanzen bereits beträchtlich unter ihrem Siedepunkt dieselben Dichtewerte, welche bei dem sonst üblichen Erhalten des Dampfes über den Siedepunkt erhalten werden. Xylol gab 40° unter seinem Siedepunkte statt der berechneten Dichte von 3,68 die Zahl 3,73, Naphthalin 35° unter seinem Siedepunkte statt der berechneten Dichte 4,44 die Zahl 4,65. (Diese Zahlen sind auf Luft, nicht auf Wasserstoff als Einheit bezogen.)

Die Berechnung der Dichte erfolgt nach der Gasverdrängungsverfahren gegebenen Formel

Sollte man anstatt des HOFMANNschen oder des soeben beschriebenen Verfahrens der Dampfdichte unter mindertem Druck nach MEYER und DEMUTH ein anderes anwenden wollen, so empfehlen sich wie erwähnt die Methoden von SCHALL¹ und von EYCKMAN.²

Außer der Dampfdichte, die also nur für unzerflüchtige Körper anwendbar ist, besaßen wir, wenigstens in Deutschland, keine Methode für Molekulargewichtsbestimmungen organischer Körper, bis VICTOR MEYER die Aufmerksamkeit auf die einige Jahre vorher RAOULT³ veröffentlichte Methode lenkte, welche darauf beruht, die Erniedrigung der Erstarrungstemperatur eines Lösungsmittels (Benzol, Eisessig, Phenol u. s. w.) durch ein bestimmtes Gewicht eines darin aufgelösten Körpers zu messen, und aus dieser GröÙe, welche nach DE COPPET und RAOULT eine Funktion des Molekulargewichtes der zugesetzten Substanz ist, auf dieses zu schließen.

¹ B. 25. 1491. — ² B. 22. 2754. — ³ B. 21. 536

⁴ Ann. Ch. Ph. (5), 28. 133, 6. 2. 115.

zu schließen. Es kommen wohl einige Ausnahmen von dieser Regel vor, in den zahlreichen Fällen ihrer Anwendung hat sie sich aber immer von neuem bewährt, so daß sie als eine sehr wesentliche Bereicherung der Molekulargewichtsbestimmungsmethoden erachtet wird. Ihre Ausführung gestaltet sich mit am bequemsten in der von EYCKMAN¹ angegebenen Form mit dem von ihm konstruierten Apparat, den er „Depressimeter“ nennt. — Um das Thermometer desselben für jede Temperatur benutzen zu können, hat er eine Einrichtung² benutzt, welche es gestattet, es für eine beliebige Temperatur direkt bis auf einige Zehntelgrade richtig einzustellen. Dazu ist oben über der Kapillare ein birnförmiges Gefäß angeschmolzen, in dem sich etwas überschüssiges Quecksilber befindet. Letzteres kann man nach Belieben mit dem Quecksilberfaden der Kapillare vereinigen oder von ihm trennen. Sei der Schmelzpunkt des Lösungsmittels t^0 , der Wert in Graden der Erweiterung $\alpha = t'$, und der Punkt der Skala, auf den man das Thermometer einzustellen wünscht $= t''$, so erwärme man das Thermometer in einem Bade von der Temperatur $t + t' + t''$, und klopfe das herausfallende Quecksilber ab. — Die Ausführung einer Bestimmung ist folgende: Nachdem das Thermometer richtig eingestellt und der leere Apparat (Kölbchen + Thermometer) auf der Wage tariert worden ist, wird das Kölbchen mit so viel des geschmolzenen Lösungsmittels beschickt, daß nach dem Einsetzen des Thermometers dessen Quecksilberbehälter ganz untergetaucht ist und noch etwa 1—2 ccm Raum übrig bleiben für die nachher zu lösende Substanz. Das

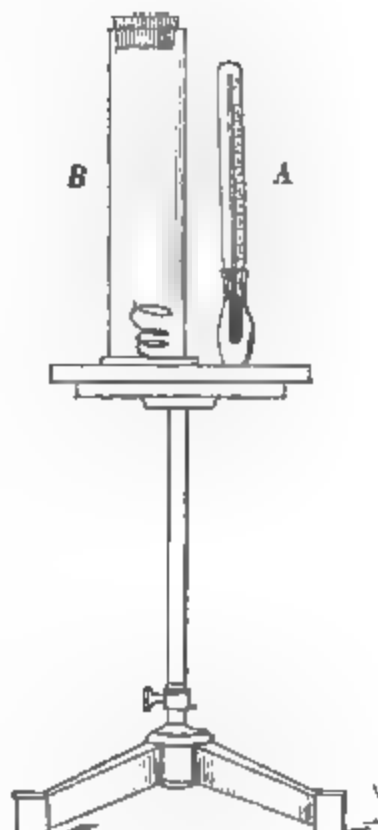


Fig. 30.

¹ Z. P. 4. 5. ² Z. P. 2 638.

Ganze wird zur Bestimmung des Gewichts der eingebrachten Substanz nunmehr genau gewogen, und dies sodann mit einer ganz kleinen Flamme wieder zum Schmelzen gebracht (bei leicht schmelzbaren Lösungsmitteln, wie Anethol, Diphenylmethan, durch die Wärme der Hand). Das Schmelzen findet unter wiederholtem Schütteln, zu welchem Zweck das eigentliche Depressimeter *A* in den Cylinder *B* gesetzt wird, möglichst vorsichtig statt, erst wenn die Temperatur nicht mehr steigt, wird von neuem erwärmt, damit sie nicht höher wird, als erforderlich, und eine kaum sichtbare Minimalmenge zurückgelassener Kryställchen genüge, um zur rechten Zeit die Krystallbildung einzuleiten. Bei Substanzen, welche eine starke Überschmelzung zeigen, lasse man einzelne oder mehrere Kryställchen sichtbar in der Flüssigkeit schwebend zurück (Benzophenon, Thymol, Anethol, Azobenzol, Choralalkoholat etc.). Fürchtet man, daß die Erhitzung etwas zu weit getrieben, so daß sich die einzelnen zurückgelassenen Kryställchen beim weiteren Schütteln auflösen würden, so lasse man den Apparat zunächst in Ruhe, bis die Temperatur auf etwa $\frac{1}{10}$ bis 1° über den Gefrierpunkt herabgesunken ist.

Das in den Glascylinder eingesenkte Depressimeter wird nun geschüttelt und nach je 2 bis 4 Schüttelungen mit einer Ruhepause zum Beobachten der Bewegung des Quecksilberfadens abgewechselt. Die Temperatur geht zunächst unter den wahren Gefrierpunkt herab um einen Betrag, der für verschiedene Lösungsmittel wechselt, sodann steigt dieselbe, anfangs langsam, später schneller, zuletzt wieder langsam bis zu einem Maximum. Man kann nun entweder dieses Maximum benutzen, oder auch, sobald nach ein paar Schüttelungen keine sofortige Steigerung um einige Hundertstelgrade mehr eintritt, den Apparat hinstellen. Es tritt dann noch eine weitere Steigerung ein (einige $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{10}$ Grade, je nach Art des Lösungsmittels), deren Maximum sich leicht mit einer Lupe oder was besser, mit einem Kathetometerfernrohr ablesen läßt. Bei dem in $\frac{1}{20}$ Grade geteilten Thermometer lassen sich so $0,005^{\circ}$ schätzen, bei einiger Übung sogar

weniger. Es ist erwünscht bei jeder Versuchsreihe möglichst gleiche Bedingungen einzuhalten, das Schütteln in gleichförmiger Weise auszuführen, um dabei eine möglichst konstante Differenz zwischen dem Überschmelzungspunkte und dem Punkte, bis zu welchem das Schütteln fortgesetzt wird, und dem Gefrierpunkte zu erzielen. Nachdem man nun einige Male die Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels wiederholt hat (die erste Bestimmung ist öfter etwas abweichend, und man lasse sie unberücksichtigt), wird zum Einbringen der Substanz das Kölbchen geöffnet, indem man den Hals über der Flamme erhitzt. Man lüftet das Thermometer und streicht das daran herabfließende Lösungsmittel am Halse ab. Es gelingt dann leicht, die beiden Schliffflächen, nachdem die Substanz eingefüllt, wieder genügend rein, sogar völlig trocken zu erhalten, ohne daß dieses einen nachweisbaren Einfluß auf den Gefrierpunkt ausübt. Nunmehr wird wiederum der Gefrierpunkt der Lösung in der angegebenen Art bestimmt. Bei jedem Versuche werden die erwähnten drei Punkte: Überschmelzungspunkt, Punkt, bis zu welchem das Schütteln fortgesetzt wird, und Maximalsteigerung beim Hinstellen notiert. Hierdurch hat man eine gute Kontrolle für den gleichmäßigen Verlauf der einzelnen Bestimmungen. Findet dann eine abnorm starke oder geringe Überschmelzung statt im Vergleich zu der im Anfang als Norm angenommenen, so wird der Versuch wiederholt, indem man beim Aufschmelzen etwas mehr oder weniger Kryställchen in der Flüssigkeit zurückläßt.

Bestimmungen mit Lösungen von einer Konzentration kleiner als 0,2 Depression entsprechend sind nicht angebracht, weil die Minimalversuchsfehler das Resultat zu sehr beeinflussen; auch mehrere Bestimmungen zwischen 0,2° und 1° Depression können noch für einen Versuchsfehler von $\pm 0,005^\circ$ eine Differenz von mehreren Prozenten veranlassen, so daß es gut ist, immer mehrere Bestimmungen mit größerer Konzentration (0,5° bis mehrere Grade) vorzunehmen. Der Einfluß eines Versuchsfehlers läßt sich dann auf 1 bis 2% herabdrücken.

Im allgemeinen wird man mit der RAOULTSchen Methode keine absolut genauen Werte¹ für die Molekulargewichte, sondern nur Näherungswerte erhalten, da der Wert der molekularen Depression für kein Lösungsmittel eine wirklich konstante GröÙe, sondern in allen Fällen gewissen Schwankungen unterworfen ist.

Die mittleren Konstanten für einige häufiger angewendeten Lösungsmittel sind folgende

Ameisensäure	27,7	Nitrobenzol	71
Benzol	50	Palmitinsäure	44
Diphenylamin	88	Phenol	76
Eisessig	39	p-Toluidin	51
Naphtalin	69	Thymol	92
Naphtylamin	78	Wasser	18,9

Die Wahl des Lösungsmittels hat vor allem von zwei Gesichtspunkte aus zu erfolgen, daß dasselbe chemisch unempfindlich auf die Substanz, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll, ohne jede Einwirkung ist. Nach der Erfahrung des Verfassers ist Phenol, da es bei Zimmertemperatur sehr bald wieder erstarrt und ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen für die verschiedenartigsten organischen Körper besitzt, für Bestimmungen nach RAOULTS Methode besonders brauchbar. Man erhält mit Steinkohlenteerphenol und mit synthetischem Phenol etwas voneinander abweichende Zahlen, wohl, weil die Konstante selbst für die reinsten Karbolsäure nicht mit der des auf synthetischem Wege dargestellten Produktes zusammenfällt.

Das gesuchte Molekulargewicht wird nach der Gleichung

$$M = c \cdot \frac{p}{t} \text{ berechnet}$$

Hierin bedeutet,

M das gesuchte Molekulargewicht,

c ist die Konstante des gewählten Lösungsmittels,

p ist der Prozentgehalt des Lösungsmittels an gelöster Substanz,

t ist die in Graden Celsius ausgedrückte Depression des Erstarrungspunktes.

¹ Siehe AUWERS B. 21. 708.

Da die Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen nach der **RAOULTSchen** Methode sich schneller und bequemer gestaltet, als die einfachste Elementaranalyse, bürgerte sich das Verfahren in den Laboratorien rasch ein. Sind die mit demselben erhaltenen Zahlen auch nicht ganz genau, so genügen sie doch zur sicheren Entscheidung, ob einem Körper einfaches oder doppeltes Molekulargewicht zukommt.

BAUMANN und **FROMM**¹ konstatierten mit seiner Hülfe, daß das polymere Thiofurfurol eine Vereinigung von 18 bis 20 Molekülen darstellt, und **LELLMANN** und **ARNOLD**² meinen, daß in dem aufsergewöhnlichen Gebilde eines 18gliederigen Ringes aus 12 Kohlenstoff- und 6 Stickstoffatomen, den sie darstellten, der Grund zu suchen sei, daß dieser Körper dem Gesetze der Molekulardepression, wie sie fanden, nicht mehr gehorcht, während bei dem halb so großen Ringe keine Abweichung von diesem Gesetze stattfindet.

Genauere Zahlen als mit dem **EYCKMANSchen** Depressimeter erhält man mit dem von **BECKMANN**³ für die Ausführung der Methode angegebenen Apparate, jedoch die nach **EYCKMAN** erhaltenen Zahlen werden zu meist genügen.

BECKMANN⁴ verdanken wir aber eine in ihrer Ausführung noch weit bequemere als die vorhergehende Methode für Molekulargewichtsbestimmungen. Sie beruht auf der Messung der **Siedepunktserhöhung**, die ein Lösungsmittel durch eine in ihm gelöste Substanz erfährt, und hat man bei ihr nur nötig, sechs bis acht Stellen des Thermometers, die sich ohne weiteres — also ohne jedes Schütteln u. s. w. — durch das Sieden der Flüssigkeit allein konstant einstellen, genau abzulesen.

¹ B. 24. 3595. — ² B. 25. 664. — ³ Z. P. 7. 324.

⁴ Z. P. 4. 543.

Beschreibung des für das Laboratorium geeignetsten Verfahrens.¹

Einrichtung und Beschickung des Apparates.
Als Siedegefaß dient das abgebildete Kölbchen *A*, das dreifach tubuliert ist und durch dessen Boden zur Vermeidung des Stoßens ein dicker Platindraht mit Hülse von Einschmelzglas geführt ist. Man giebt in dasselbe bis etwa zur halben Höhe ein Füllmittel, z. B. Granaten, befestigt mittelst Kork oder Glasschiff in dem weiteren Röhrenansatz das Thermometer so, daß die Granaten fast berührt, im mittleren Tubus *b* das Rückflußrohr *B* in der Weise, daß das Dampfloch als der Weg für die Dämpfe zum Kühler frei bleibt und das untere Ende des Rohres noch etwa 1 cm von den Granaten absteht, damit nicht später durch Aufsteigen von Dampfblasen das Ausfließen von Flüssigkeit behindert wird. Weiterhin hat man durch Drehung des Rückflußrohres um seine Axe dafür zu sorgen, daß es weder in unmittelbarer Nähe des Thermometers mündet, noch auch das zum Einbringen von Substanz bestimmte Rohr versperrt.

So vorgerichtet und mit Korken verschlossen, wird der Apparat in ein Becherglas gehängt, bis auf Decigramme oder Centigramme genau tariert und mit so viel Lösungsmittel beschickt, daß das Thermometergefäß ganz eingetaucht ist. Die Flüssigkeit wird dann in der erweiterten Theil des Kölbchens stehen und, wie es für die Erhaltung einer möglichst gleichmäßigen Konzentration wünschenswert erscheint, das untere Ende des Rückflußrohres bedecken. Nachdem auch das Gewicht des eingefüllten Lösungsmittels festgestellt ist, schiebt man in das Kölbchen samt dem unteren Teil der Röhren einen Mantel von Asbestgewebe *M*, welcher den Boden freiläßt, oben aber mit Watte ausgestopft wird, und giebt der Vorrichtung die aus der Zeichnung ersichtliche An-

¹ Alle beschriebenen und erwähnten Vorrichtungen können durch die Leipziger Firma F O R. Götze bezogen werden.

g an dem durch ein Chlorcalciumrohr geschützten
 ALKALISCHEN
 kühler. Das
 en ruht auf
 Asbestplatte.
 einer
 mäßigen Er-
 wärmung und zum
 der oberen
 des Appa-
 gegen Hitze
 der Heiz-
 in geringem
 de zur Her-
 einer
 nicht eine
 Asbest-
 angebracht,
 einen Aus-
 für den
 des Siede-
 besitzt.
 hitzung.
 Wärmequelle
 adet man für
 flüchtige
 keiten, wie
 und Schwe-
 senstoff, die
 leuchtende
 e, welche
 BUNSENbren-
 sch entfer-
 enneröhre
 für höher
 e Substan-
 ie Alkohol.

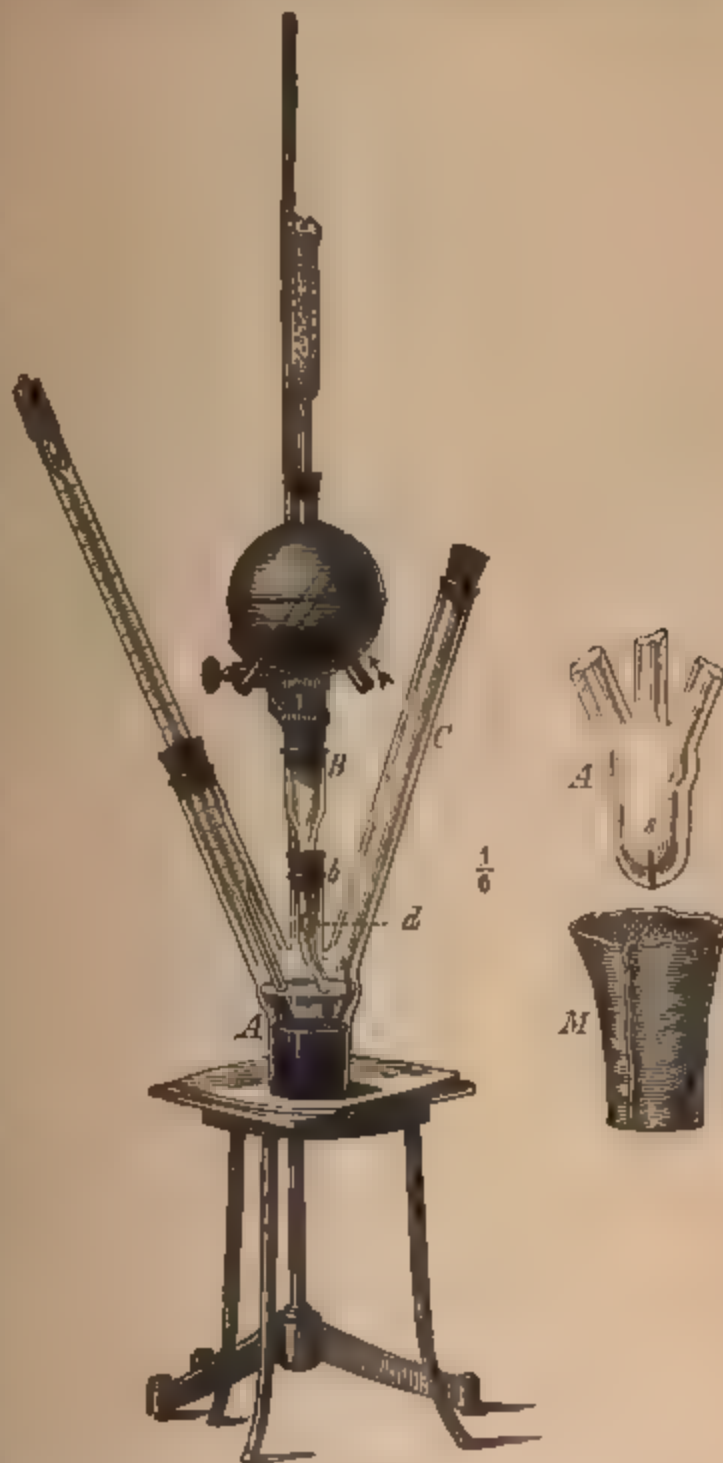


Fig. 31.

Apparat für die Siedemethode

Essigsäure, kommt die nicht-leuchtende BUNSEN-
 zur Anwendung. Eine besonders reichliche Wärme-

zufuhr verlangen wasserige Flüssigkeiten. Behufs besser Zusammenhaltens der Wärme ersetzt man hier die Heizplatte durch eine flache Asbestschale, auf welche die Schutzplatte direkt aufgelegt wird.

Wenn auch durch Füllmittel die Siedepunktsbestimmungen nicht ganz unabhängig von der zugeführten Wärmemenge werden, so lässt sich doch dieser Nachtheil gegenüber der Asbesthülle dadurch ausgleichen, daß man weniger überschüssige Wärme zuführt und die Flüssigkeit nur eben im Sieden erhält. — Die notwendige vorübergehende Unterbrechung des Siedens beim Einführen der zu lösenden Substanz ist ohne Nachtheil.

An der Erwärmung des Rückflußrohres und damit die Tropfenbildung am Kühler läßt sich der Grad des Siedens bequem erkennen. Man richtet das Erhitzen allgemein so ein, daß zwar das Rückflußrohr mit Dampf erfüllt ist, diese aber nur in dem Maße in den Kühler aufsteigen, daß je nach der Flüchtigkeit alle 10 bis 15 Sekunden oder noch seltener ein Tropfen abfällt. Man wird finden, daß alsdann das Thermometer im reinen Lösungsmittel und dessen Dampf dieselbe Temperatur anzeigt.

Bei dem besonders schwer zu verdampfenden Wasser erkennt man ein genügendes Erhitzen besser daran, daß mit mangelhaftem Sieden verbundenen kleinen Temperaturschwankungen aufhören. Die Siedetemperatur ist erreicht, wenn die heißen Dämpfe in den sichtbaren Theil des Rückflußrohres aufzusteigen beginnen.¹

Der SOXHLETsche Metallkühler, welcher beim Arbeiten mit Asbesthülle wegen seiner bei reichlichem Durchleiten von Wasser intensiven Wirkung Verwendung findet

¹ Daß von dem zur Stodeerleichterung eingeschmolzenen Platindraht aus sich bei stärkerem Erhitzen Sprünge ins Schmelzglas bilden, ist nie beobachtet worden. Auch vom Schmelzglas nach dem gewöhnlichen Kolbenglas entstehen Risse erst dann, nachdem lange Zeit mit hoher siedenden Lösungsmitteln gearbeitet worden ist. Die Dauer der Siedegefäße wird bedeutend erhöht, wenn man die Umgebung des Platindrahts durch Belegen mit etwas Glaswolle vor einem Ritzen durch das anschlagende Lösungsmittel bewahrt.

sich übrigens auch durch große Handlichkeit und Dauerhaftigkeit sehr empfiehlt, kann hier zumeist durch einen LIEBIGSchen Glaskühler ersetzt werden. Dies geschieht in allen Fällen, wo die Dämpfe Metall angreifen würden.

Für die genaue Einstellung der Flammenhöhe ist ein Präzisionsgashahn zwar nicht notwendig, aber äußerst bequem. Der Hahn trägt eine gezahnte Kreisscheibe, welche durch eine Schraube ohne Ende gedreht wird. Natürlich erscheint es wünschenswert, daß während des Versuches die Flammenhöhe sich nicht wesentlich ändert. Dieserhalb wird der Brenner mit Schornstein versehen, etwaige Zugluft durch einen Schirm abgehalten und eine größere Änderung des Gasdruckes vermieden. Mit Rücksicht auf die Zunahme des Druckes in der Leitung am Nachmittag und Abend wird man die Bestimmungen gern vormittags ausführen. Der Einfluß des Gasdruckes läßt sich etwas herabmindern, wenn man durch Zusammenpressen des Zuleitungsschlauches mit einem Quetschhahn den Druck der Leitung zum großen Teil fortnimmt. Besonders beim Arbeiten mit leicht siedenden Lösungsmitteln, wie Äther, genügen diese Vorsichtsmaßregeln.

Große Bequemlichkeit und Vorteile bietet dagegen für schwer siedende Flüssigkeiten die Anwendung eines ELSTERSchen Membran-Gasdruckregulators. Die Flamme wird dadurch von den Druckchwankungen in der Hauptleitung, den Zuckungen beim Wechseln der Kammern des Gasmessers, wie auch dem wechselnden Gasverbrauch im Laboratorium unabhängig. Den überschüssigen Druck der Leitung kann man hier durch Verschieben eines Laufgewichtes leicht nach Belieben beseitigen. Auf einen bestimmten Gaskonsum justierte Regulatoren sind natürlich nicht anwendbar.¹

¹ Präzisionshahn und Gasdruckregulator können nach BECKMANN im Laboratorium so vielseitige und wertvolle Dienste leisten, daß deren Anschaffung bei weitem nicht nur für die in Rede stehende Methode gemacht wird.

Siedepunkt des Lösungsmittels. Bei der Beobachtung des Siedepunktes des Lösungsmittels kommt es viel weniger darauf an, die absolute Temperatur kennen zu lernen, als eine sichere Grundlage für die folgende Beobachtung der Siedepunkterhöhung zu gewinnen. Für die Versuche eignet sich deshalb das bereits bei der Gefriermethode beschriebene, bei beliebiger Temperaturhöhe brauchbare Thermometer, dessen Skala mit willkürlicher Bezifferung versehen, und in Fünfzigstel oder Hundertstel genaue CELSIUSgrade geteilt ist.

Bekanntlich erhält man leicht kleine Abweichungen in den Angaben eines Thermometers, wenn auf dieselbe Temperatur das eine Mal erwärmt, das andere Mal abgekühlt wird. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich die Ablesungen immer nach einem Ansteigen des Quecksilberfadens vorzunehmen. Hat man das Lösungsmittel behufs Zeitersparniss mit grosser Flamme ins Kochen gebracht, so wird durch kurzes Entfernen derselben zunächst etwas unter den Siedepunkt abgekühlt und darauf mit entsprechend verkleinerter Flamme das Sieden wieder hergestellt. Zur weiteren Sicherung der Ablesungen dient das übliche Anklopfen des Thermometers.

Eine Konstanz ist erst erreicht, wenn die Temperatur sich während fünf Minuten nicht oder doch nur um ein paar Tausendstelgrade ändert, was nach einer Stunde etwa der Fall zu sein pflegt.

Man achte darauf, daß das auf dem Kühler angebrachte Chlorcalciumrohr einen Druckausgleich leicht gestattet und nicht etwa durch Anziehen von Feuchtigkeit verstopft ist.

Der Tubus zur Aufnahme des Thermometers soll so lang und weit sein, daß der ganze sogenannte Stiel des Thermometers von den Dämpfen erwärmt wird. Ein weiterer Tubus ist auch für spätere bequeme Entleerung des Füllmittels erwünscht.

Einbringen der Substanz. Die zu untersuchende Lösung wird durch Einführen des betreffenden Körpers durch den Tubus C in das siedende Lösungsmittel hergestellt.

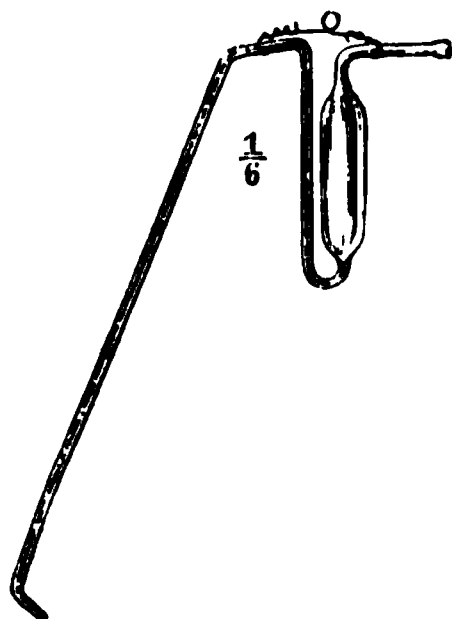
Bei der Verlängerung des Tubus bis über das Niveau der Dämpfe im Kühler ist ein merklicher Verlust an Lösungsmittel beim Öffnen nicht zu fürchten. Am höchsten steigen Wasserdämpfe auf infolge ihrer grossen Fähigkeit, gegen Luft zu diffundieren und die Wärme zu leiten.

Zum Eintragen von Flüssigkeiten dient die auch bei der Gefriermethode verwendbare, aber mit entsprechend längerer, nicht zu enger Kapillare versehene, in Fig. 32 abgebildete Pipette, welche zur bequemeren Abschätzung der Substanzmenge in Kubikcentimeter geteilt werden kann.

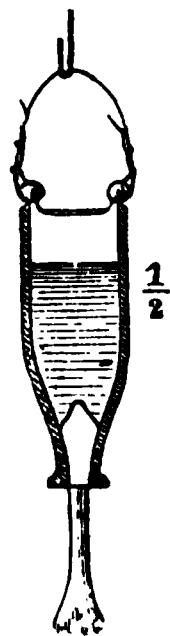
Man füllt sie nach dem Eintauchen der Kapillare in die Flüssigkeit mittelst Saugens an dem durch ein Chlorcalciumrohr zu schützenden weiteren Ende, tariert, entleert die wünschenswerte Menge in den unteren, mit Dämpfen erfüllten Teil des Tubus C durch Einblasen, saugt die Flüssigkeit aus der Kapillare zurück und wägt wieder.

Feste Körper verwendet man zweckmässig in Form von Pastillen mit einem Durchmesser von 10—12 mm. Dieselben werden in einer kleinen Maschine durch Zusammenpressen der trockenen Pulver erhalten, oder man verfährt bei unzersetztschmelzenden Körpern, so wie es MEYER empfohlen (s. S. 98), und führt sie in Stäbchen über.

Flüssige und feste Körper können auch mit Hilfe des abgebildeten Ventil-eimerchens (Fig. 33) eingeführt werden. Nachdem das Eimerchen auf einem durchbohrten Kork tariert und die Substanz eingewogen ist, hängt man den Platinhenkel an einen langen, am Ende umgebogenen Platindraht, und lässt die Vorrichtung ins Lösungsmittel gleiten. Sobald der Glasstiel das Füllmittel berührt, öffnet sich das Ventil.



Einfüllpipette.
Fig. 32.



Ventileimerchen.
Fig. 33.

Dieses Verfahren findet dann besonders Anwendung, wenn zähflüssige, halbfeste oder aus anderen Gründen für die obige Behandlung nicht geeignete Substanzen vorliegen. Im allgemeinen wird man das Einbringen von Glasfläschchen in das Siedegefäß aus nachher anzugebenden Gründen gern vermeiden.

Ermittelung der Siedepunktserhöhung. Durch das Eintragen der Substanz und die folgende Auflösung sinkt zunächst die Temperatur, steigt aber alsbald über die frühere Ablesung hinaus, um nach einiger Zeit wieder konstant zu werden. Dauert das Ansteigen länger als wenige Minuten, so ist dies auf langsames Lösen der Substanz zurückzuführen. Die Konstanz wird als erreicht angesehen, wenn binnen 3—4 Minuten der Stand des Thermometers sich nicht oder doch nur um ein paar Tausendstelgrade geändert hat.

Wie bei der Gefriermethode ist es auch hier zweckmäßig, die Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen anzuführen. Nach der ersten Beobachtung wird sofort neue Substanz zugefügt, die Siedeerhöhung bei der neuen Konzentration beobachtet, ein drittes Mal Substanz zugegeben u. s. f. Man beginnt vielleicht mit 0.3 g bis 0.5 g Substanz und 0.1° Erhöhung und steigert, soweit die Substanz reicht oder es überhaupt wünschenswert erscheint.

Ist mehr Substanz eingeführt als sich zu lösen vermag, so folgt auf das Ansteigen des Thermometers vielfach ein langsames Zurückgehen. Aus der zunächst übersättigten Lösung findet eine allmähliche Wiederausscheidung von Substanz statt. In solchem Falle wird man später ungeloste Substanz am Boden des Siedegefäßes unterhalb des Füllmittels angesammelt finden. Das Thermometer giebt die beste Auskunft über alles, was während des Versuches im Innern des Apparates vor sich geht, um einen Einblick in denselben, welcher übrigens durch Einschneiden eines Fensterchens in den Asbestmantel leicht gewonnen werden kann, hat deshalb nicht viel Wert.

Beim Arbeiten mit Ventileimerchen kann die Konzentration nicht wie bei den anderen Verfahren beliebig

gesteigert werden; die in der Flüssigkeit verbleibenden Eimerchen sind der Einführung neuer Substanz bald im Wege.

Auch aus einem anderen Grunde wird man fremde Körper in dem Siedegefäß nicht unnötig häufen. Mit der Einführung einer jeden Substanz ist eine Zunahme der Flüssigkeitssäule im Siedekölbchen und damit eine Erhöhung des Durchschnittssiedepunktes selbst verbunden. Allerdings sind die daraus entstehenden Fehler zu gering, um für gewöhnlich Berücksichtigung zu verdienen.

Nimmt z. B. eine bei 760 mm Druck siedende Ätherstule um 1 mm zu, so entspricht dies einer Siedeerhöhung von annähernd 0.002° .

Barometerstand. Bei der erreichten kurzen Versuchsdauer kann der Barometerstand unbedenklich als konstant angenommen werden. Ob etwa während einer größeren Versuchsreihe merkliche Druckänderungen vorgekommen sind, wird man allerdings gern durch die Beobachtung kontrollieren.

Beendigung des Versuchs. Ist die letzte Temperaturerhöhung abgelesen, so entfernt man die Heizvorrichtung samt Asbestmantel und läßt das Kölbchen am Kühler zunächst in der Luft, später unter Eintauchen in Wasser erkalten. Nach dem Abnehmen vom Kühler wird nun durch eine wie eingangs auszuführende Wägung die der Berechnung zu Grunde zu legende Konzentration bestimmt. Bei korrektem Arbeiten wird das Lösungsmittel nur einige Decigramme weniger als dessen eingewogene Menge betragen.

Die angewandte Substanz kann durch Abdunsten des Lösungsmittels vollkommen wiedergewonnen werden. Um die letzten Reste derselben von dem Füllmittel zu trennen, wird dasselbe in einen Extraktions-Apparat mit ein wenig Lösungsmittel extrahiert.

Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$M = 100 \cdot c \cdot \frac{g}{G (t_1 - t)}$$

Hierin bedeutet:

M das gesuchte Molekulargewicht.

c die molekulare Siedepunktserhöhung für 100 Lösungsmittel.

g Gewicht der angewandten Substanz.

G Gewicht des Lösungsmittels.

t Siedepunkt des Lösungsmittels.

t_1 Siedepunkt des Lösungsmittels nach Auflösen d. Substanz.

Lösungsmittel	Siedepunkt	Molekulare Erhöhung des Siedepunktes für 100 g Lösungsmittel
Aceton	56,3	16,7
Aethyläther	35,0	21,1
Aethylalkohol	78,3	11,5
Benzol	80,3	26,7
Chloroform	61,2	36,6
Essigsäure	118,1	25,3
Schwefelkohlenstoff	46,2	23,7
Wasser	100,0	5,2

Der im Vorhergehenden beschriebene Apparat kann für Lösungsmittel, welche zwischen 35° und 130° siedend benutzt werden. Es kann aber auch die Siedemethode für sehr hoch siedende Lösungsmittel bequem angewandt gemacht werden, wenn man die Außentemperatur auf diejenige des siedenden Lösungsmittels erhöht. Ein hierzu geeigneter Apparat hat BECKMANN¹ ebenfalls ausführlich beschrieben. Da aber in den vorstehend angegebenen Lösungsmitteln die bei weitem größte Zahl der zur Untersuchung kommenden Körper genügend löslich sein wird, soll hier nur auf ihn hingewiesen werden.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß noch weitere einfache Methoden der Molekulargewichtsbestimmung vorgeschlagen sind, so eine solche von WILL und BREDIE, die bei dieser Gelegenheit die Gesamtlitteratur dieser

¹ Z. P. 8. 223 — " B. 22. 1084. u. B. 25. 1491.

gegenstandes zusammengestellt haben. Sie bestimmen mittelst Wägung den Gewichtsverlust einer Lösung der zu untersuchenden Substanz durch einen durch dieselbe unter den nötigen Kautelen geleiteten Luftstrom. Die Lösung findet sich zu dem Zwecke, die Luft völlig mit dem Dampfe des Lösungsmittels zu sättigen, in einem dem LEBIG'schen nachgebildeten Kugelapparate, welcher statt der unteren drei Kugeln deren neun besitzt. Die erhaltenen Zahlen entsprechen an Genauigkeit etwa denen, die man nach der **RAOULT'schen** Methode in **EYCKMANScher** Ausführung erhält. Von anderer Seite scheint nach dem Verfahren nicht gearbeitet worden zu sein.

Schmelzpunktsbestimmungen.

Wir verdanken **LANDOLT**¹ die ersten ausführlichen Untersuchungen über die Methoden der Schmelzpunktsbestimmung, welche sich beziehen auf:

Schmelzen- und Erstarrenlassen größerer Mengen mit direkt eingetauchtem Thermometer;

Erhitzen der Substanz in Kapillarrohren verschiedener Form, auch **PICCARD'scher** Röhrchen² in Flüssigkeits- oder Luftbädern;

Das **LÖWESche**³ Verfahren, einen mit der Substanz überzogenen Platindraht in einem Quecksilberbade zu erwärmen, bis durch Abschmelzen Kontakt der Metalle besteht und dadurch ein elektrischer Strom geschlossen wird. Ein dem letzten ähnliches Verfahren hat **CHRISTOPHER**⁴ beschrieben.

Die Resultate **LANDOLT's** sind folgende:

Die Methode des Schmelzen- und Erstarrenlassens liefert stets sehr übereinstimmende Zahlen, und sie muß als die einzige bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führt. Hierzu ist aber immer die Anwendung von etwa 20 g des Körpers nötig. Bei Benutzung

¹ Z. P. 4. 357 - ² B. 8. 687. - ³ Z. A. 11. 211.

⁴ B. 23. 1093.

größerer Quantitäten läßt sich im allgemeinen leichter Temperatur der Erstarrung als diejenige der Schmelze ermitteln.

Im Spezialfall verfuhr er folgendermaßen: 18 g pulverförmiges Anthracen wurden in ein 30 mm weites und 175 mm langes Reagenrohr gebracht und letzteres in ein solches von 40 mm Durchmesser eingesetzt. Das Ganze umgab man mit einem beiderseitig offenen Glaszylinder unter welchem sich eine Lampe mit ringförmigem Brenner befand. Die innerste Röhre wurde durch einen Kork geschlossen, durch den das Thermometer und ein Rohr gingen. Letzterer wurde mit der Hand in Bewegung gesetzt, sobald beim Erhitzen des Luftbades das Schmelzen begann. Beginn des Schmelzens bei 196°, bei 197° alles geschmolzen, Beginn des Erstarrens bei 196,2°, aber ohne daß der Erstarrungspunkt konstant wurde.

Die Schmelzpunktsbestimmungen mittelst der Kapillarrohren verschiedener Form können untereinander erheblich abweichen, bisweilen fallen dieselben mit den richtigen Werten zusammen, meistens aber sind die erhaltenen Resultate zu hoch, namentlich bei Anwendung enger Röhrchen.

Die elektrische Methode giebt ebenfalls wenig übereinstimmende und leicht zu hohe Schmelzpunkte.

Für gewöhnlich nimmt man im Laboratorium die Schmelzpunktsbestimmungen nach der Methode 2 in Kapillarrohren vor, schon weil man sie mit minimalen Substanzmengen ausführen kann.

Nach REISSERT,¹ der sich mit der Genauigkeit der Methode ausführlich beschäftigt hat, ist der Punkt des beginnenden Schmelzens als eigentlicher Schmelzpunkt anzugeben. Weil die Temperatur innerhalb der Kapillarrohre stets etwas niedriger als an ihren Wänden ist, schmelzen die an der Glaswand haftenden Teilchen etwas früher als die im Innern befindlichen Partien, und die Verflüssigung dieser ersten Anteile liegt eben der wahr-

¹ R 23 2241

Schmelztemperatur am nächsten. Es empfiehlt sich daher oft, die Kapillare nach dem Füllen der Substanz durch Aufklopfen wieder zu entleeren und nun an den jetzt noch am Glase haftenden Teilchen den Schmelzpunkt zu bestimmen.

Auch soll man nach REISSERT den Nullpunkt der für diese Bestimmungen dienenden Thermometer von Zeit zu Zeit feststellen und die entsprechende Korrektur anbringen. Man muß sie für den herausragenden Quecksilberfaden nach ihm stets ausführen, da ohne sie, infolge der sehr verschieden großen Fehler der Thermometer, Differenzen von mehreren Graden eintreten können. Ist man im Besitz der RIMBACHschen¹ Tabellen, so ist die Anbringung der Korrektur eine äußerst einfache Operation. Die Korrektur nach KOPP (siehe Seite 17) liefert dagegen nach RIMBACH² bei langen Fäden zu niedrige, bei kurzen zu hohe Werte.

Man füllt also in ein dünnwandiges Kapillarröhrchen etwas von der Substanz und befestigt das Röhrchen mittelst eines Gummiringes oder Platindrahtes so am Thermometer, daß sich die Substanz neben der Kugel desselben befindet.

Das Thermometer hängt man alsdann in ein Reagensglas, das etwa 2 cm hoch mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist oder leer bleibend als Luftbad dient. Das Reagensglas seinerseits taucht in ein Kölbchen, welches ebenfalls Schwefelsäure enthält und als Bad dient. Durch Erwärmen des Kölbchens kommt man schließlich an den Punkt, bei dem die Substanz im Kapillarrohr schmilzt, worauf man sofort das Thermometer abliest.

Das Doppelbad, welches für diesen Zweck von GRÄRE³ zuerst empfohlen ist, sichert eine gleichmäßige Erhitzung der im Reagensglase befindlichen Luft oder Schwefelsäure. Bringt man das Thermometer mit dem Schmelzröhrchen direkt in die in einem Kölbchen oder Becherglase befindliche Schwefelsäure, so erfolgt trotz Umschüttelns oder Umrührens die Erwärmung zu ungleichmäßig, als daß der Schmelzpunkt genau bestimmt werden könnte.

¹ B. 22. 3072. — ² B. 22. 3075. — ³ Ann. 238. 320.

Giebt man in das Reagensglas statt Schwefelsäure Glycerin, so wird der als Klammer dienende Kautschukring auch bei hoch schmelzenden Substanzen wenig Veranlassung zur Braunfärbung der Flüssigkeit geben. Weit besser als mit dem Kautschukring befestigt man aber das Schmelzröhrchen mittelst einer aus Platindraht passend gebogenen Öse am Thermometer.

Manche bedienen sich überhaupt statt der Schwefelsäure des Glycerins als Heizflüssigkeit. Für unter 100° schmelzende Körper wird auch Wasser verwendet und dann für Fette z. B. in der Art verfahren, daß man ein beiderseits offenes Kapillarrohr in das geschmolzene Fett taucht und das Röhrchen nach dem Erstarren des Fettes in das Wasser, wie angegeben, mit dem Thermometer zugleich eintaucht. Beobachtet man nunmehr den Punkt, bei welchem nach dem Erwärmen das Wasser mit dem geschmolzenen Fett im Kapillarrohr aufsteigt, so fällt die Bestimmung des Schmelzpunkts recht genau aus.

Allgemein wäre noch zu bemerken, daß erfahrungsgemäß Verunreinigungen den Schmelzpunkt fast stets in auffallend starkem Maße herabdrücken. Das Gegenteil ist selten beobachtet; so erwähnt WALLACH,¹ daß unreine Präparate von Kampferderivaten höher schmelzen als die reinen.

Auch zeigen ganze Körperklassen hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte ein bestimmtes Verhalten. So differieren Ortsisomere, die fast den gleichen Schmelzpunkt zeigen, in dem ihrer Acetylderivate zumeist bedeutend, und der Schmelzpunkt der Hydrazone² wird nur bei raschem Erhitzen konstant gefunden.

RIBAN³ stellte den Schmelzpunkt des Additionsproduktes der Salzsäure mit einem Terpen $C_{10}H_{16}$ HCl, das sehr leicht sein HCl abgibt, so fest, daß er ihn in einer mit salzsaurem Gas gefüllten, beiderseits zugeschmolzenen Kapillarröhre bestimmte. Da Chloranil vor dem Schmelzen bereits vollständig sublimiert, füllte GRÄBE⁴ ein wenig

¹ B. 25. 919. ² B. 23. 1583. — ³ B. Par. 24. 14.

⁴ Ann. 263. 19.

von in ein Kapillarröhrchen, schmolz dieses ebenfalls und konnte den Schmelzpunkt nun zu 290° bestimmen.

Sublimation.

„Die Sublimation organischer Verbindungen ist eine Operation, die zur Reinigung derselben nicht selten in Anwendung gezogen werden muß. In solchen Fällen ist man gewöhnlich gerade keinen Überfluß an Material, und der Verlustquellen sind schon bei der Reinigung organischer Körper durch Umkrystallisieren, Entfärben u. s. w. so viele, daß es für die Möglichkeit eines genaueren Studiums solcher Körper von größter Wichtigkeit erscheint, diese Verluste auf ein Minimum zu reduzieren. Die zur Sublimation angewandten Apparate entsprechen aber gewöhnlich diesem Postulate durchaus nicht, und die vielen Übelstände derselben sind den Chemikern bekannt genug.“ So äußerte sich GORUP-BESANEZ¹ im Jahre 1855 bereits über Sublimationen im Laboratorium, und während die Technik die Frage längst gelöst hat, fehlt es in diesen immer noch an allgemein brauchbaren Sublimationsvorrichtungen. Von diesen nehmen mir die für den **luftverdünnten Raum** berechneten die besten zu sein.

Von KOLBE rührt der Vorschlag her Sublimationen zwischen Uhrgläsern in folgender Art auszuführen. Diese werden aufeinander abgeschliffen, ein passend geschnittenes Stück Filtrierpapier dazwischengelegt und dann durch die von ihm angegebene, aus zwei Messingstreifen bestehende Kammer zusammengehalten. GORUP-BESANEZ empfiehlt, sie auf einem Luftbade (Fig. 34) zu erhitzen, dessen Temperatur ein Thermometer anzeigt. Die Dämpfe der sublimierenden Substanz werden durch die Papierscheidewand gewissermaßen filtriert und verdichten sich an der Innenwand des oberen möglichst stark gewölbten Uhrglases

¹ Ann. 93. 265.

gewöhnlich in prachtvollen Krystallen. Um das Zerbrechen des oberen Uhrglases zu verhindern, bedeckt dasselbe zweckmäßig mit einem gestrickten kleinen Netz und läßt auf selbiges mit der nötigen Vorsicht tropfenweise Äther fließen.



Fig. 34.

Die Papierscheidewand hindert auch ein Zurückfallen Sublimates in den unteren Sublimationsrückstandenthalts-Raum.

Größere Mengen sublimieren aus einer Retorte. Schon L. schlug vor, um das Sublimat vor Gefahr einer weiteren Zersetzung durch zu hohe Temperatur zu ziehen, sowie zur Erleichterung der Sublimation überhaupt, einen differentiellen Gasstrom durch die Retorte zu leiten, und verbessert die Ausbeute in der That sehr bedeutend. So erhielt er, unter Anwendung eines Kohlensäurestroms, über 80% der theoretisch möglichen Menge an Pyrogallussäure aus Gallussäure.

BAEYER² empfiehlt für die zu verflüchtigende Körper folgende Methode: Der Boden eines hohen weiten Becherglases wird mit

Substanz bedeckt. Dann wird ein mit niedrigen Füßen versehener Glasdreifuß eingesetzt, auf dem eine die Substanz berührende Papierscheibe ruht. Am oberen Rande des Glases befindet sich eine gleiche, mit einem Trichterhals bedeckte Scheibe. Durch den Trichterhals wird eine Glasröhre durch die Filterscheiben hindurch bis fast zum Boden des Gefäßes geführt. Auf dem Sandbade wird das Becherglas stark und rasch erhitzt, und während

¹ Ann. 101. 49 — ² Ann. 202. 164.

Erhitzens ein starker Kohlensäurestrom durch die Röhre geleitet. Nach beendigter Operation findet man das Sublimat zwischen der ersten und zweiten Papierscheibe und im Innern der Trichterwandung.

Nach SCHÜTZENBERGER sublimiert man so, daß man die trockene Substanz (höchstens 1 g) in einen breiten 5–6 cm hohen Porzellantiegel bringt, welchen man mit einem runden Stück Filtrierpapier und dann mit seinem Deckel bedeckt. Der Tiegel wird auf dem Sandbade erhitzt. Auch FISCHER¹ bediente sich mit Erfolg dieses Verfahrens.

Auch breitet man wohl die Substanz auf dem Boden eines ERLÉNMEYERSchen Kölbchens gleichmäßig aus, verschließt es lose und taucht es etwa 1 cm tief in ein mit Thermometer versehenes Schwefelsäurebad. Bemerkt man keine Zunahme des Sublimats mehr, so nimmt man das Kölbchen wieder aus dem Bade und sprengt, wenn nötig, zur Trennung des Sublimats vom Rückstand den Boden ab.

TOLLENS² sublimierte je 1 g Trimethylenoxyd so, daß er es in eine Einschlufsröhre gab und die Röhre mittelst Asbest so in die eiserne Röhre eines Erhitzungsapparates packte, daß der Inhalt (das Trimethylenoxyd) sich innerhalb, das leere Stück dagegen sich außerhalb befand, worauf er auf 180–185° erhitzte.

Sublimationsapparate mit Wasserkühlung sind von BRÜHL und LANDOLT beschrieben worden.

BRÜHLs³ Apparat, der namentlich für leicht schmelzbare Sublimate geeignet ist, besteht aus einem Dreifuß, auf welchem eine flache Dose ruht. Diese hat in der Mitte einen zur Aufnahme eines Metalltiegels bestimmten Ausschnitt von der Gestalt eines abgestumpften Kegels, dessen Basis nach unten gerichtet ist und an der Peripherie zwei gegenüberliegende angelötete Schlauchspitzen, vermittelt welcher kaltes Wasser durch das Kästchen geleitet wird. Dieses Kühlgefäß bedeckt eine mit abgeschliffenem Rande versehene Glasschale. Der Tiegel hat

¹ B. 22. 357. — ² B. 15. 1830. — ³ B. 22. 238.

zweckmässig eine längliche Form und sei aus gut leitendem Metall: Kupfer, Platin. Um die Berührung des Sublimats mit Metall zu vermeiden, wird die Dose mit einer in der Mitte passend gelochten Glasplatte bedeckt (im Originale nicht angegeben). Wählt man die Glasschale ziemlich hoch, so kondensiert sich nur wenig an derselben, und fast das ganze Sublimat setzt sich auf den gekühlten Boden.

Der Apparat ist auch für fraktionierte Sublimationen brauchbar.

HERTKORN¹ hat ganz neuerdings ebenfalls einen Sublimationsapparat für Laboratoriumszwecke angegeben.

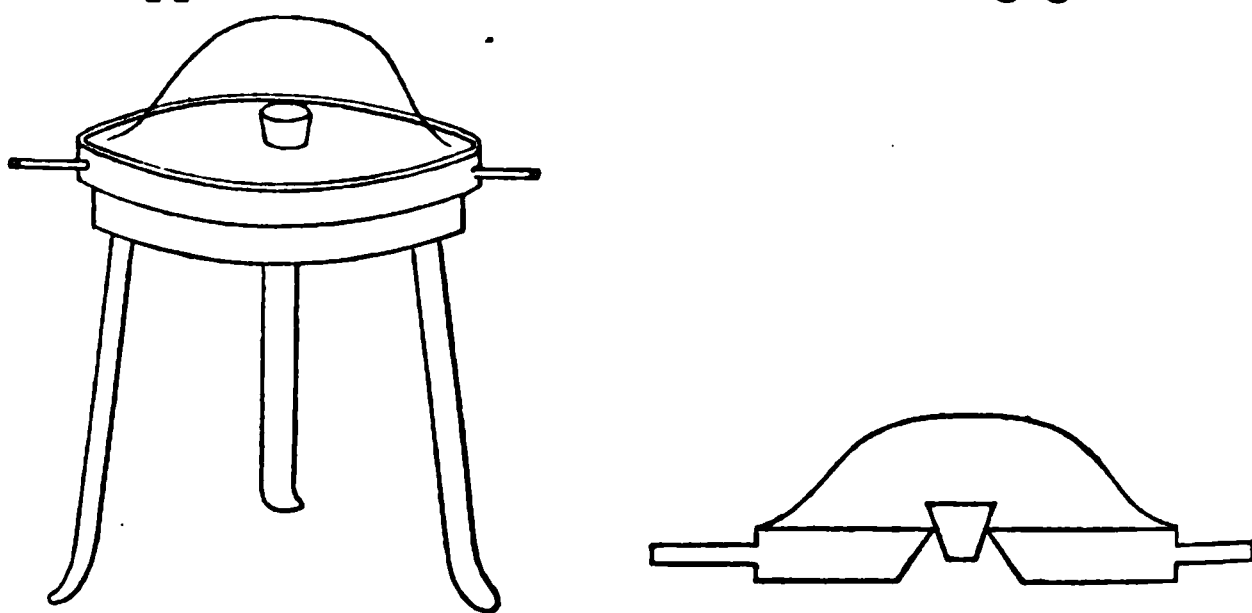


Fig. 35.

LANDOLTS² Sublimationsvorrichtung besteht aus einer circa 150 mm langen und 18 mm weiten, unten geschlossenen Röhre aus dünnem Platinblech, welche oben einen von zwei Glasröhren durchsetzten Stopfen trägt. Durch die längere, tief hineinragende wird kaltes Wasser ein- und durch die andere ausfließen gelassen. Beim Eintauchen des Apparates in einen weithalsigen Kolben, in welchem die zu sublimierende Substanz erhitzt wird, setzt sich diese an das Platinrohr an und kann nach dem Herausziehen mit Leichtigkeit von der Oberfläche abgelöst werden.

Bei der Sublimation schwer flüchtiger Körper, welche in einem Platin- oder Porzellantiegel erhitzt werden, ist

¹ Ch. Z. 1892. 795. — ² B. 18. 57.

Es nötig, den herausragenden Teil der Röhre durch einen Schirm von Blech oder Asbestpappe vor den aufsteigenden Flammengasen zu schützen, da sich sonst beträchtliche Mengen Wasser an ihm kondensieren.

Ein Ersatz der Platinröhre durch ein gläsernes Reagensrohr hat sich nicht bewährt.

Die Sublimation im luftverdünnten Raume ist wohl zuerst von SOMMARUGA¹ versucht worden. Nach vergeblichem Bemühen Indigo auf eine der damals üblichen bekannten Arten ohne jede Zersetzung auf diesem Wege zu reinigen, brachte er ihn in Ballons von 70–80 cm Inhalt und evakuierte diese bis auf 30–40 mm Druck. Nunmehr konnte er, bei direkter Erwärmung des Ballons mit der Gasflamme im Verlauf einer Stunde jede gewünschte Quantität seines Sublimates sammeln.

VOLHARD² brachte rohe Brenzschleimsäure zwischen Asbestpfropfen in ein Glasrohr, welches in einem Luftbade erhitzt wurde. Das eine Ende des Rohres stand mit einer Vorlage und der Wasserluftpumpe in Verbindung, während das andere ein mit Quetschhahn versehenes Röhrchen trug, durch welches trockene Luft eintrat. Unter 50–60 mm Druck sublimierte die Säure leicht bei 130–140° in langen weißen Nadeln.

Ebenso gelang es BOURGEOIS,³ Harnstoff aus einem auf 120–130° erhitzten Quecksilberbade (welches letztere seiner Giftigkeit halber wenig empfehlenswert erscheint) in der Luftleere mit Leichtigkeit zu sublimieren; Schwefelharnstoff geht aber bei dieser Behandlung in Ammoniumsulfocyanat über.

Trocknen fester Körper und Entwässern von Flüssigkeiten.

Feste Körper trocknet man durch Erwärmen auf höhere Temperatur. Wenn angänglich, bringt man sie,

¹ Ann 195, 305

² Ann 261 380. - ³ B Par. 3. 7 46

speziell für Analysenzwecke, in eine LIEBIG'sche Trocknröhre, vor welcher man ein Chlorcalciumrohr anbringt und erhitzt in dem von LOTHAR MEYER¹ angegebenen Luftbad. Vertragen die Verbindungen das nicht und sollen deshalb bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, so bringt man sie in Exsiccatoren. In diesen bewahrt man auch die in der Wärme getrockneten Substanzen, um das Anziehen von Feuchtigkeit unmöglich zu machen, an.

Da weit mehr Körper sich durch Belichtung zersetzen als im allgemeinen angenommen wird, wird es gut sein, auch einen Exsiccator mit dunkler Glasglocke zur Hand zu haben.²

Unter die Glocke eines solchen bringt man als wasseranziehende Mittel etwa konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorcalcium, Kalk, Baryumoxyd, Ätzkalistücke, Ätznatronstücke. Verlieren Verbindungen in ihm Kohlensäure, so trocknet man sie in einer Kohlensäure-, verlieren sie Ammoniak, in einer Ammoniakgasatmosphäre, zu welchem letzterem Zwecke man einige schwach feuchte Salmiakkrystalle auf das feste Ätzkalium wirft.

MÜLLER-ERZBACH³ hat gefunden, daß Phosphorsäureanhydrid, konzentrierte Schwefelsäure und entwässertes Kalihydrat in der Anziehung zum Wasser keinen wesentlichen Unterschied zeigen. Ätznatron und Chlorcalcium von geringem Wassergehalt differieren ebenfalls nur wenig darin. Natronhydrat kann aber durch Absperren mit Kalihydrat vollständig entwässert werden, und der Unterschied in der Spannung des Wasserdampfes über dem Anhydrid der Phosphorsäure und fast wasserfreiem Calciumchlorid beträgt nur einen Bruchteil eines Millimeter Quecksilber. Schwefelsäure wirkt jedoch viel schneller als Chlorcalcium.⁴

HEMPEL⁵ macht auf den prinzipiellen Fehler der gebräuchlichen, nicht-evakuierten Exsiccatoren aufmerksam.

¹ B. 22. 879. ² B. 21. 2529. ³ B. 14. 1096

⁴ Ar. 1884. 107 — ⁵ B. 23. 3566.

darauf besteht, daß die Trockenmittel sich auf dem Boden der Gefäße befinden. Da nun feuchte Luft leichter trockene ist, so findet nur ein geringer Austausch der Schichten im Exsiccator statt. Als er dann im Hinblick auf diese Anschauung das Trockenmittel über dem Auszutrocknenden anbrachte, verdunstete ein Quantum Wasser in 4 Tagen, während ein zweites ebensogroßes bei der Anordnung 9 Tage dazu brauchte. Er hat jetzt auch eine neue seiner Anforderung entsprechende Exsiccator-Form¹ beschrieben.

Alles Trocknen wird durch Anwendung von Exsiccatoren beschleunigt, welche einen Tubulus haben, mit dem man die Glocken, nachdem sie hergerichtet, füllen kann. Eine geeignete Fettmischung zum Polieren der aufeinander abgeschliffenen Glasflächen ist man durch Zusammenschmelzen von 3 Teilen Bienenwax mit 1 Teil weißem Wachs.

PFLÜGER² teilt mit, daß gute Wasserstrahlpumpen bei einer Temperatur von 16—20° einen Raum bis auf den Quecksilberdruck entleeren. Läßt man alsdann in dem Vacuum ausgekochte konzentrierte Schwefelsäure einströmen, so sinkt der Druck in ihm sehr rasch unter 1 mm, womit bewiesen ist, daß ein Strahl mit Luft gesättigten Wassers alle Luft, abgesehen von minimalen Mengen, aus einem Raume aussaugt.

Man kann auch geringe Mengen von Lösungen, statt sie abzuverdampfen, unter dem Exsiccator verdunsten lassen, was man durch Warmstellen oder durch Evakuieren desselben bewirken kann. Es sind auch Exsiccatoren konstruiert, in denen man geradezu die in einer Schale befindliche Flüssigkeit zum Sieden bringen und so im luftverdünnten Raume eindunsten kann. Solche haben ANSCHÜTZ,³ sowie andere und neuerdings BRÜHL⁴ beschrieben. Verfasser hat sich des folgendermaßen eingerichteten und leicht herstellbaren heizbaren Apparates: Die sehr starke Glas-

¹ Zeitschr. angew. Chem. 1891. 201. — ² P. Ar. 38. 311.

³ Ann. 228. 305. — ⁴ B. 24. 2458.

platte desselben, auf welche eine geräumige Glocke geschliffen ist, ist in der Mitte durchlocht. In der Öffnung kommt ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen, über welchen auf einem kleinen Dreifuß eine Porzellanschale gestellt wird. Ein passend starkes Bleirohr wird durch eine Durchbohrung des Stopfens geführt, die Porzellanschale von innen mit ihm vollständig ausgelegt — die einzelnen Windungen fixiert man gegeneinander mit Draht — und das Bleirohr alsdann durch die zweite Durchbohrung des Stopfens wieder hinausgeführt. In die Porzellanschale schüttet man zur besseren U

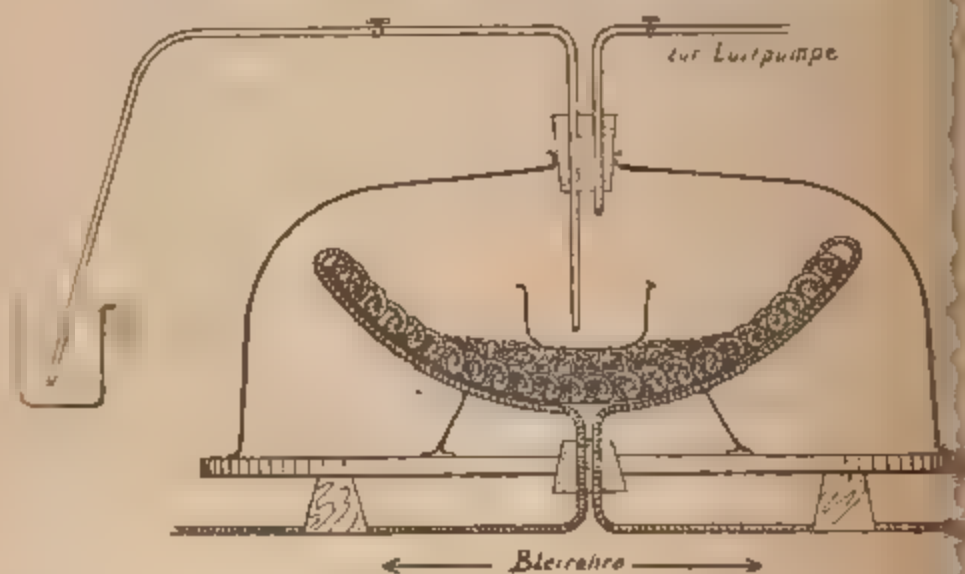


Fig. 36.

tragung der Wärme Kupferpulver, wie es etwa bei der Reduktion von Kupferoxyd erhalten wird, und das Trocknen erfolgt durch Durchleiten heißen Wassers oder Wasserdampfes durch das Bleirohr. Unter dem Dreifuß kann man kleine Schalen mit Schwefelsäure platzieren. Die Unterlage zweier Hölzer ermöglicht die wegen der Bleirohrleitungen notwendige Hohlstellung des Apparats.

Die Luft wird durch eine in dem Tubus der Glocke befindliche Röhre abgesogen. Ein zweites mit einem Hahn versehenes Glasrohr taucht in ein nebenstehendes Becherglas. Öffnet man den Hahn, so saugt die Leere die Flüssigkeit an, und kann auf die Art die im Vacuum stehende Schale gefüllt erhalten werden, ohne

den Gang des Apparates zu unterbrechen. Letztere Vorrichtung rührt von WALTER¹ her, der ebenfalls Apparate angegeben hat, um Flüssigkeiten in Schalen im luftverdünnten Raum zu verdampfen, die aber komplizierter sind.

Vielleicht ist es bei der angegebenen Einrichtung des Vacuumexsiccators von Vorteil das Rohr, welches zur Luftpumpe führt, durch eine dritte Durchbohrung des unteren Kautschukstopfens zu führen und so die Evakuierung vom Boden aus zu bewerkstelligen, eine Abänderung, die demnächst ausprobiert werden soll.

Will man im Exsiccator Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform oder Benzol verdunsten lassen, so beschickt man ihn statt mit Schwefelsäure etc., mit Stücken niedrig schmelzenden Paraffins (am besten Rohparaffin). Das Verdunsten geht, wie LIEBERMANN,² von dem die Beobachtung herrührt, angiebt, sehr rasch von statten. Das Paraffin zerfließt, ohne daß seine Absorptionsfähigkeit damit aufhört. Am schnellsten wird Schwefelkohlenstoff, am langsamsten Benzol absorbiert. Die angewandten Lösungsmittel können durch Destillation der entstandenen Paraffinlösung ganz rein wiedergewonnen werden.

Manche Substanzen bereiten beim Trocknen ganz besondere Schwierigkeiten. So teilt SCHMIEDEBERG³ mit, daß beim Trocknen der sauren chondroitinschwefelsauren Verbindungen und des Chondroitins bei 100° im Vacuum oder bei Normaldruck leicht eine Zersetzung derselben eintritt. Bei einfachem Stehen über Schwefelsäure wird selbst nach Jahr und Tag kein konstantes Gewicht erreicht. Nur das Trocknen im Vacuum neben Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur führte meistens schließlich zum Ziele, doch dauerte es bei einzelnen Präparaten mehrere Monate, bevor die Gewichtsabnahme aufhörte.

Flüssigkeiten entwässert man, indem man in dieselben giebt: Ätzkalk, Baryumoxyd, Bromcalcium, Chlorcalcium,

¹ *J. pr. Ch.* 140. 425. — ² *B.* 12. 1294. — ³ *A. Pth.* 28. 364.

Jodcalcium, Kaliumkarbonat, Kaliumhydroxyd, konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Kaliumbisulfat, entwässertes Kupfersulfat oder Kaliumferrocyanid, Natriumhydroxyd,¹ geschmolzenes Natriumsulfat,² Calciumnitrat, Siliciumchlorid, Zinkchlorid.³

Man wendet für die betreffenden Flüssigkeiten natürlich nur solche Mittel an, die auf dieselben chemisch nicht einwirken. Sieden sie hoch, so kann man nach BRÜHL⁴ auch das Wasser durch Durchleiten von Kohlen- säure durch die erwärmte Flüssigkeit entfernen.

Am häufigsten zum Trocknen gebraucht wird Chlorcalcium, und zwar im geschmolzenen Zustande, weil es in diesem nicht porös ist. Es geht aber mit vielen Substanzen Doppelverbindungen ein. Zur Alkoholtrocknung ist es im Laboratorium nicht verwendbar, weil es mit diesem ein zu schwer zersetzliches Chlorcalciumalkoholat bildet, welches nur bei der Destillation in kupfernen Retorten wieder völlig zerlegt wird. Propylalkohol⁵ bildet mit ihm die Verbindung $\text{CaCl}_2 + 3\text{C}_3\text{H}_7$, welche die merkwürdige Eigenschaft hat, sich auf Wasser gebracht bis zur Auflösung lebhaft zu bewegen, wiewohl dabei kein gasförmiger Körper frei wird. Benzylalkohol lost sogar in der Wärme so viel davon, daß beim Erkalten das Ganze krystallinisch erstarrt,⁶ und LIEBEN⁷ giebt an, daß sich auch die fetten Säuren mit ihm krystallinisch verbinden. Auch mit vielen Estern geht es Verbindungen ein; man kennt z. B. einen Chlorcalciumessigester und einen Chlorcalciumglukonsäureester von der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CaCl}_2$.

Auch nimmt es nicht aus allen Flüssigkeiten die letzten Spuren von Feuchtigkeit heraus. Ist dieses zu einer für genaue Siedepunktsbestimmungen von Wichtigkeit, wendet man Natrium (bei Kohlenwasserstoffen), Phosphorpentoxyd oder konzentrierte Schwefelsäure an.

Calciumnitrat dient fast nur zum Trocknen empfindlicher Nitrokörper, sowie zum Trocknen von Dämpfen.

¹ B 25. 145. — ² Ann 256 29. — ³ B 24 1019

⁴ B. 24. 3391. — ⁵ B 23. 181. — ⁶ B 14. 2395.

⁷ M. Ch. 1. 919

der salpetrigen Säure,¹ Jodcalcium zum Trocknen der Jodwasserstoffsäure.²

Mittelst Chlorsilicium befreite LADENBURG³ einmal reingester von den letzten Spuren von Alkohol und Wasser, und FRIEDEL und CRAFTS⁴ konstatierten, daß Siliciumsäureester mit wasserhaltigem Alkohol auf 100° erhitzt, letzteren in absoluten verwandelt. Chlorzink konnte HARTMANN⁵ zum Trocknen von Petroleum.

WERTHEIM⁶ trocknete Flüssigkeiten mit glasiger Phosphorsäure.

Ofters ist das Trocknen ätherischer Lösungen dem des reinen Gelösten, nachdem es als solches abgeschieden ist, vorzuziehen. So löste LIEBERMANN⁷ Hygrin in absolutem Äther und versetzte die Lösung mit festem Stangenkali, um die Base völlig wasserfrei und zugleich auch frei von saurer aus der Luft angezogener Kohlensäure zu erhalten.

Man kommt häufig in die Lage **absoluten Alkohol** und **absoluten Äther** herstellen zu müssen – neuerdings kommen einige den ersteren Eitelalkohol – und verfährt in diesen Spezialfällen folgendermaßen:

1. Man läßt den Alkohol etwa zwei Tage⁸ mit viel Kalk⁹ in der Kälte stehen und destilliert ihn ab. In diesem Falle zerfällt der Kalk scheinbar wenig, der übergehende Alkohol ist aber unter Fortlassung der ersten und letzten Anteile des Destillats¹⁰ so sehr von Wasser

¹ Sollte man in die Lage kommen, aus einem Gemisch von Chlor entfernen zu müssen, so leitet man es über erwärmtes Ammoniak, sollte es nötig sein Schwefelkohlenstoffdampf abzuscheiden, kann dies durch Durchleiten durch eine mit Kautschuk gefüllte Röhre erreicht werden (*Thann. Ann. Suppl.* 5. 236.)

² *Cr.* 112 717. ³ *B.* 3 305. — ⁴ *Ann. Ch. Ph.* 4 9. 5.

⁵ *B.* 24 1019 — ⁶ *Ann.* 127. 79. — ⁷ *B.* 22. 676.

⁸ *Z. Ch.* 1865. 260. — ⁹ *Soubeiran Ann.* 30 356

¹⁰ Die Fortlassung der ersten Anteile ist an und für sich verwerflich, auch muß sie erfolgen, weil, wie SOUBEIRAN (*Ann.* 30 360) bereits gezeigt hat, selbst aus fast absolutem Alkohol zuerst ein reicherer Produkt überdestilliert, und auf die letzten muß man verzichten, weil, wie MENDELJEFF nachgewiesen hat (*Z. Ch.* 1865 210), bei der erhöhten Temperatur der absolute Alkohol nämlich wiederum dem Kalkhydrat Wasser entzieht.

befreit, daß Kaliumpermanganat ihn nicht mehr r
sondern kaum mehr bräunlich färbt.

2. Man erhitzt den käuflichen Alkohol mit Ätzkali
dessen Stucke den Spiegel des Alkohols überragen
müssen, auf dem Wasserbade, während einer halben b
einer Stunde unter Rückfluß zum Sieden; alsdann keh
man den Kühler um und destilliert den nunmehr absolute
Alkohol ab. Hierbei zerfällt der Kalk bei der Hydrat
bildung zu Pulver, und die damit plötzlich frei werdende
Wärme pflegt ein solches Aufkochen des Alkohols z
veranlassen, daß er teilweise aus dem Kühler geschleudert
wird, wenn das Gefäß zu reichlich mit ihm gefüllt ist.

Enthält der Alkohol mehr als 5% Wasser, so muß
man ihn zwei- oder mehrmals derselben Behandlung unter
werfen.¹ Ist er sehr wasserhaltig, so füllt man bei der
ersten Kochung den Alkohol nur zur Hälfte mit Kali
weil sonst das Gefäß durch dessen rasche Hydratisierung
auseinander getrieben werden kann.

Ganz vorzüglich eignet sich auch zur Darstellung des
absoluten Alkohols der Ätzbaryt,² sobald nämlich die
überstehende Flüssigkeit gelb geworden, hat der Alkohol
die letzten Anteile Wasser verloren. Man erhält Ätzbaryt
durch Zersetzen des salpetersauren Salzes bei all
mählich gesteigerter Hitze.

Natrium und Natriumamalgam eignen sich nicht zur
Entwässern, weil die Destillate sich nach MENDELEJEFF
als natrium- und quecksilberhaltig erweisen.

Setzt man dem meist verwendeten Kalk eine kleine
Menge Ätzbaryt zu, so kann man an der eintretenden
Gelbfärbung schon beim Stehen in der Kälte erkennen
daß der Punkt der volligen Entwässerung des Alkohols
eingetreten ist.

Schon RAIMUNDUS LULLUS hat Alkohol mit Pottasche
zu entwässern gesucht, ein Mittel, das aber für Alkohol
zu schwach ist. So hat TORNÖE⁴ gezeigt, daß wässriger
Allylalkohol, der so lange mit geglühter Pottasche in

¹ Ann. 160. 249. — ² J. B. 1862 392 — ³ Z. Ch. 1865. 260

⁴ B 24 2671

ung ist, bis ihm diese kein Wasser mehr entzieht, noch verhältnismäßig reichlich von ihm enthält.

e Menge Kalk, welche zur Entwässerung von ol in die Glaskolben gegeben werden muß, ist nach bdestillieren des absolut gewordenen infolge Zerfalls angemäÙs so schwer aus diesen wieder zu ent-, daß der größte Teil von ihnen hierbei zerbricht. iser vermeidet dieses in folgender Weise im Anschluß

Untersuchungen von SQUIBBS,¹ nach sich Alkohol nach keiner Methode boratorium so völlig entwässern läßt, s im großen erreicht wird, wo er m durch gebrannten Kalk in der filtriert. Ein so hergestellter Al- hat nach Squ. ein geringeres spezi- : Gewicht, als es jemals nach einer en Methode erhalten werden konnte. n cylindrisches mehr hohes als weites : von ca. 20 l Inhalt, das unten mit Hahn versehen ist, enthält einen sieb- urchlöcherten Einsatz von fast gleicher wie der Cylinder. In der Mitte des tzes ist noch ein Rohr fast von der Höhe pparates befestigt. Nachdem er mit lk gefüllt, wird auf diesen so viel ol, als Platz hat, gegossen, den man 10—14 Tagen durch den unteren als absolut abzapft. Derselbe Kalk

zu 3—4 Operationen dienen, indem jedesmal von der etwas zusammensinkt, nachgefüllt wird. Den . Kalkschlamm, der den Hahn verstopft, stößt man st eines durch das Mittelrohr geführten Drahtes ter. Der ganze Apparat wird an der Wand auf- gt. Am besten hält man ihn stets mit Kalk und ol gefüllt; die Entleerung des verbrauchten Kalkes



Fig. 37.

wird durch Herausheben des Einsatzes, der zu dem Zweck mit einem Handgriff versehen ist, bewirkt.

Alkohol löst bekanntlich außerordentlich wenig Kalk. SMITH¹ giebt an, daß 50 ccm vom Kalkbodensatz abgeheberter Alkohol nach dem Filtrieren weniger als 0,005 g Rückstand lassen, so daß Filtrieren des auf obige Art dargestellten Alkohols zu seiner Reinigung für viele Zwecke genügen wird, destilliert man ihn, so zeigt er über 99,9%.

Im Anschluß daran mag bemerkt werden, daß selbst derartig getrockneter Alkohol, auch wenn er frei von Wasser, deswegen doch nicht absolut rein ist, da sich mit ihm hergestellte alkoholische Kalilauge allmählich braun färbt, während gut gereinigter Alkohol diese Eigenschaft nicht hat. Nach WALLER² kommt man zu dieser folgender Art: Man schüttelt den zu reinigenden absoluten Alkohol mit gepulvertem Kaliumpermanganat, bis er eine deutliche Färbung annimmt, und läßt einige Stunden stehen, bis sich das Permanganat zersetzt und braunes Manganoxyd abgeschieden hat. Hierauf wird ein wenig gefälltes Calciumkarbonat zugegeben, und es aus einem mit einer HEMPELSchen Röhre versehenen Kolben so destilliert, daß etwa 50 ccm in 20 Minuten übergehen. Von dem Destillat kocht man wiederholt 10 ccm mit 1 ccm starker sirupöser Kalilauge und läßt sodann 20 Minuten stehen. Tritt keine Gelbfärbung mehr ein, so wird der weiter übergehende Alkohol zum Gebrauche aufgefangen, wobei man indes nicht bis zu völligen Trockne destilliert.

Der so gereinigte Alkohol ist völlig neutral und als Lösungsmittel für kaustische Alkalien oder Silbernitrat sehr geeignet. Die Lösungen bleiben selbst nach dem Kochen oder unbegrenzt langem Stehen so farblos wie destilliertes Wasser, wie des Verfassers Versuche bestätigen.

Nach VINCENT und DELACHANEL³ ist der oben erwähnte Ätzbaryt nicht für das Entwässern aller Alkohole geeignet. Allylalkohol giebt damit die Verbindung

¹ *Ar.* 1876. 356. — ² *Ch. Z.* 1890. 23. — ³ *Cr.* 90 1360.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{BaO}$. HÜBNER und LELLMANN verfahren deshalb so, daß sie diesen mit dem drei- bis vierfachen Volumen Chloroform verdünnten und nunmehr mit Chlorcalcium trockneten.

Absoluten Äther erhält man aus dem käuflichen so, als man letzteren, nachdem, wenn nötig, durch Waschen mit Wasser der Alkohol entfernt ist, mit Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd entwässert und nach dieser Behandlung noch einige Zeit mit Natrium am Rückflußkühler kocht. Nach SQUIBBS¹ wird Äther auch durch wochenlanges Stehen mit Chlorcalcium wasserfrei.

Einen etwaigen Wassergehalt erkennt man an der Trübung, die eintritt, wenn man ihn mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff mischt, einen Alkoholgehalt daran, daß er sich beim Schütteln mit Anilinviolett färbt, was von diesem freier Äther nicht thut.

¹ B. 18. R. 177.

Spezieller Teil.

Bromieren.

Man bromiert in den meisten Fällen mit **Brom** sich oder bei Gegenwart von **Bromüberträgern**.

Außerdem aber auch mit **Bromwasserstoff**,¹ **Phosphor**, **Bromkalk**, **Bromkupfer** und unterbromiges **Kalium**.

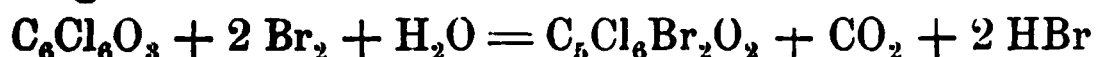
¹ Die Darstellung von Bromwasserstoff wird man erst nach RECOURA (*Cr.* 110 784) ausführen. — Er empfiehlt die schon lange bekannte Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf wasseriges Brom, die unter Bromwasserstoffentwicklung verläuft. Man leitet das Schwefelwasserstoffgas in einem hohen Gefäße durch Brom, welches mit Wasser oder besser Bromwasser überschichtet ist. Nachdem das Wasser vollständig gesättigt ist, beginnt eine regelmäßige Entwicklung von Bromwasserstoff, welches durch eine Bromwasserstoff- oder Bromkaliumlösung, in die ein wenig roter Phosphor zugefügt wird, gewaschen wird. FILETI und CROSA (*Gazz. chim.* 21 64) läßt man besser das Bromwasserstoffgas durch einen Absorptionsturm streichen, der mit wasserigem Brom oder mit HBr. befeuchteten Gemische von Asbest und rotem Phosphor überschichtet ist. Nach einer dieser Methoden wird es also von mitgerissenen Bromdämpfen befreit. Schwefelwasserstoff ist selbst bei schnellem Einleiten dieses Gases nicht beigemengt, oder nach FEIT und KUBIERSCHKY (*B.* 25. R. 411). Nach dieser erhält man die Bromwasserstoffsäure so, daß man 100 g Kaliumbromid in 150 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.41 auflöst und diese Lösung destilliert, bis das Thermometer 200° erreicht. Die in fast theoretischer Ausbeute erhaltene Säure ist so bromfrei, enthält aber eine Spur Schwefelsäure. Fraktionale Destillation führt zu einer konstant bei 126° siedenden Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.49 entsprechend 48 % HBr. 150 g Kaliumbromids geben etwa 200 g der Säure. Aus ihr erhält man Bromwasserstoff in gasförmigen Zustande, indem man die Flüssigkeit mit trockenem Calciumbromid versetzt und erwärmt.

Das käufliche **Brom** ist niemals rein. Nach REI-ANN¹ enthält es bis zu 10% fremde Bestandteile, haupt- sächlich Bromoform.²

GESSNER³ befreit es von seinem Chlorgehalt durch wiederholtes tüchtiges Schütteln mit destilliertem Wasser, worauf er es mit konzentrierter Schwefelsäure unter Be- seitigung der zuerst übergegangenen Teile destilliert.

Man befreit Brom von dem in ihm enthaltenen Bromwasserstoff durch Destillation über durch Fällung gewonnenes Mangansuperoxyd oder Quecksilberoxyd⁴ und trocknet es durch Schütteln mit Schwefelsäure oder Zu- gabe von Phosphorpentoxyd. Stellt man aber noch weitere Ansprüche an seine Reinheit, so kann man sich etwa des STASSCHEN Verfahrens⁵ bedienen, welches ohne große Mühe es leicht kiloweise chemisch rein herzustellen erlaubt.

Trockenes Brom wirkt übrigens viel schwächer als feuchtes, was aus THOMSENS Bestimmungen⁶ leicht er- klärlich ist, aus denen folgt, daß die Affinität zwischen Brom und Wasserstoff im trockenen Zustande = 8440°, in Gegenwart von Wasser dagegen = 28376° ist. So teilen denn auch ZINCKE und KEGEL⁷ mit, daß reines trockenes Brom auf Hexachlortriketon selbst bei längerem Erhitzen auf 100° nicht reagiert; läßt man es aber in Gegenwart von Wasser wirken, so macht sich sofort Kohlensäureentwicklung bemerkbar, und nach der Gleichung



erhält man Hexachlordibromacetylaceton.⁸

¹ B. 8. 792. — ² Ann. 95. 211. — ³ B. 9. 1507.

⁴ B. 13. 1338.

⁵ STAS. *Untersuchungen über die Gesetze der chem. Propor- tionen* etc., übersetzt von ARONSTEIN. Leipzig 1867. S. 161.

⁶ B. 5. 770. — ⁷ B. 23. 235.

⁸ Als weiterer Beweis, wie notwendig die Gegenwart von Wasser bei Einwirkung auf organische Körper öfter ist, sei noch angeführt, daß nach NEF (B. 25. 367) Natrium auf eine absolut ätherische Lösung von Phtalsäure, Bernsteinsäure u. s. w. nicht einwirkt, und ähnlich verhält es sich nach BRÜHL bei völliger Ab- wesenheit von Wasser gegen manche Alkohole wie Menthol, Borneol.

Man läßt zum Zwecke der Bromierung erstens Brom direkt auf die zu bromierenden Körper wirken und verdampft hernach den etwaigen Überschuss auf dem Wasserbade. Während jedoch meist Verdünnungsmittel angewendet werden, löste¹ JACOBSEN z. B. Metatoluylsäure direkt in viel überschüssigem Brom, dunstete nach 12 Stunden dessen Überschuss ab, brachte den Rückstand mit Calciumkarbonat in Lösung und erhielt durch Ausfällen mit Salzsäure 2 Monobrommetatoluylsäuren.

Furil wird in Chloroformlösung selbst beim Kochen von Chlor oder Brom nicht angegriffen; als FISCHER dagegen 1 Teil Furil in etwa 40 Teilen gut gekühltem Brom löste, erhielt er ein Additionsprodukt von der Formel $C_{10}H_6Br_8O_4$.

PAAL² trug Phenylmethylnfurfuran in überschüssigem Brom ein, dessen Temperatur so niedrig gehalten wurde, daß stets ein Teil desselben gefroren blieb. Nachdem das Reaktionsprodukt durch Stehen an der Luft alsdenn vom Brom und Bromwasserstoff befreit war, erwies sich nach dem Umkrystallisieren als Bromphenylmethylnfurfurantetrabromid $C_{11}H_9Br_5O$.

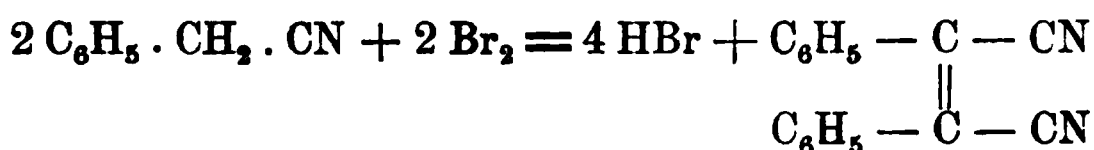
Da Brom bereits bei 58° siedet, wird man häufig in die Lage kommen, mit demselben in Einschlußrohren zu arbeiten. Auch verdünnt man es wohl für diesen Zweck (siehe weiterhin). So erhitze BISCHOFF³ 36 g Äthylbernsteinsäureanhydrid mit 40 g Chloroform und 46 g Brom in solchen Röhren 5 Stunden auf $130-140^\circ$, nach welcher Zeit die Farbe des Broms verschwunden war. Hierauf wurde der Bromwasserstoff im Vacuum weggesogen und das Chloroform aus dem Wasserbade abdestilliert. Zurückblieb das Bromäthylbernsteinsäureanhydrid.

Sein Vereinigungsbestreben ist aber oftens so groß, daß man es in manchen Fällen zu hoch erhitzten Körpern fließen lassen kann, mit welchen es sich rascher verbindet, als seine Verflüchtigung eintritt. So ließ

¹ B. 14. 2351. — ² B. 13. 1338. — ³ B. 17. 2760.

⁴ B. 24. 2016.

PREIFF¹ in auf 170° erhitztes Orthonitrotoluol eintröpfeln. Unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure trat eine Reaktion ein, welche so viel Wärme erzeugte, daß der Prozeß bei Anwendung von 200 g Material keine weitere äußere Wärmezufuhr erforderte. Nachdem in dieser Weise 2 Atome Brom eingetragen waren, wurde die Operation unterbrochen, und die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Schmelze mit kohlensaurem Natrium behandelt. Säuren schieden hernach aus dieser Lösung die durch Umlagerung entstandene Dibromanthranilsäure ab. Auch REIMER erzielte, als er Benzylcyanid im Kolben auf 170° erhitzte und Brom langsam zugab, eine heftige Einwirkung, indem sich nach der Gleichung



Dicyanstilben bildete, und BISCHOFF² schmolz 15 g Äthylbernsteinsäure in einem Kölbchen und ließ unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 200° aus einem Kapillartrichter 16 g Brom zwecks erfolgreicher Bromierung zufließen.

Eine sehr gemilderte Form der Einwirkung des Broms ist seine Verwendung in Dampfform. Man bringt zu dem Zweck die zu bromierende Substanz neben das Brom unter eine Glasglocke. Diese Methode ist von PÉLIGOT³ für die Darstellung der Brombenzoesäure bereits im Jahre 1836 verwendet worden, weil die direkte Einwirkung des Broms auf trockenes benzoesaures Silber zu heftig ist. Läßt man diese beiden Körper 24 Stunden nebeneinander stehen, so zieht Alkohol die Brombenzoesäure aus, während Bromsilber zurückbleibt.

Versuche KEKULÉ'S,⁴ in derselben Weise zur Brombernsteinsäure zu kommen, hatten keinen Erfolg; es bildet sich wohl auch hier Bromsilber, aber durch Auskochen

¹ B. 13. 288. — ² B. 24. 2015. — ³ J. pr. Ch. 8. 258.

⁴ Ann. 117. 122.

mit Wasser erhält man aus dem Gemisch nur unveränderte Bernsteinsäure zurück.

Während derartige Reaktionen im allgemeinen bekanntlich durch Sonnenlicht günstig beeinflusst werden sind in diesem Spezialfalle Ausnahmen bekannt. Man kann nämlich die Orthonitrozimmtsäure ganz wie die Zimmtsäure selbst bromieren, indem man sie in flüssige Brom einträgt oder Bromdämpfe auf sie wirken lässt. Merkwürdigerweise verhindert aber das Licht die Aufnahme der Dämpfe, da nach FRIEDLÄNDERS¹ Beobachtungen Nitrozimmtsäure im Bromdampfe, dem Sonnenlichte ausgesetzt, so gut wie gar nicht an Gewicht zunimmt. Wie WISLICENUS² bewiesen hat, erhält man, was von grossem theoretischen Interesse ist, Angelicasäuredibromür nur, wenn man die Bromaddition an die Säure im Dunkeln sich vollziehen lässt, während das isomere Tiglinsäuredibromür, wenn man im Tageslichte arbeitet, entsteht. Ausführliche Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf der Reaktion bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen lieferte SCHRAMM.

Man verfährt für das Bromieren auch so, daß man Bromdampf über die in einer Röhre befindliche Substanz leitet, indem man das Brom in ein hinter dem Rohr befindliches Kolbchen giebt und nun einen Kohlensäurestrom durch den Apparat treibt. Anwärmen des Kolbchens gestattet Beschleunigung der Reaktion. Entwickelt man das Brom für diesen Zweck aus Bromkalium, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so bietet das Verfahren eine passende Gelegenheit zur Verwendung des so viel als Nebenprodukt auftretenden Bromkaliums.

NIEMENTOWSKI⁴ verfuhr folgendermaßen: 200 g o-Acetylolid wurden in 1300 g Eisessig gelöst und durch diese Lösung ein mit Bromdämpfen beladener Luftstrom solange geleitet, bis der Kolbeninhalt zu einer festen Krystallmasse von weissen Nadeln erstarrte. Das durch Kolieren und Auspressen von der Mutterlauge befreite

¹ B. 13. 2257. — ² Ann. 272 98. — ³ M. Ch. 8. 101.

⁴ B. 25 868.

odukt liefert nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol 150 g chemisch reines m-Brom-o-Acettoluid. Die essigsauren Mutterlaugen enthalten noch infolge der verseifenden Wirkung der Bromwasserstoffsäure auf das m-Bromo-Acettoluid bedeutende Mengen von bromwasserstoffsauerm m-Brom-o-toluidin.

Für die Bromierung der Seitenketten aromatischer Kohlenwasserstoffe gilt dieselbe Regel, wie sie für das Chlorieren derselben angegeben werden wird. Für das Toluol ist diese Gesetzmäßigkeit unbedingt gültig, nicht aber, wie SCHRAMM¹ gefunden hat, für alle substituierten Toluole. Als er Brom auf geschmolzenes Parabromtoluol im Verhältnis der Molekulargewichte einwirken ließ, erhielt er nämlich Parabrombenzylbromid. Ausbeute fast quantitativ.

Das Brom ist auch im Stande, aus manchen Verbindungen direkt Jod auszutreiben und an seine Stelle zu treten; so kommt man durch Einwirkung desselben auf Chlorjodäthylen zum Chlorbromäthylen $C_2H_4JCl + Br = C_2H_4BrCl + J$.

MEYER und MÜLLER² finden die Methode zweckmäßig zur Gewinnung von Isopropylbromid. Brom wirkt nämlich auf das leicht zugängliche sekundäre Propyljodid mit äußerster Heftigkeit unter massenhafter Jodabscheidung ein. Man erhält die beste Ausbeute, wenn man das 1½fache der theoretischen Menge an Brom anwendet. HENRY³ erhielt nach der Gleichung $CH_3CH_2J + Br_2 = CH_3CH_2Br + 2HBr$, indem er das gebildete HBr mit Kalilauge fortnahm, Bibrommethan.

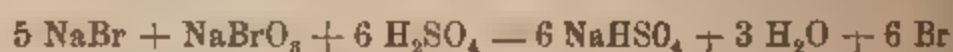
Die Anlagerung von Brom an ungesättigte Verbindungen verläuft nicht immer ganz glatt, wenigstens konnte BENNET⁴ kein Additionsprodukt der Dichlorakrylsäure erhalten. ANDREWS⁵ kam zu ihm aber, als er die Dichlorakrylsäure mit einem Mol. Brom auf 100° er-

¹ B. 17. 2922. — ² B. 15. 1904. — ³ Ann. Ch. Ph. 30. 266.

⁴ B. 12. 656. — ⁵ B. 14. 1679.

wärmte. Das fast farblose Reaktionsprodukt war die erwartete Dichlordibrompropionsäure. HENRY¹ hat durch direkte Addition an das Dipropargyl $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ sogar das Oktodipropargylbromid $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2$ erhalten. FREUND² giebt hinwiederum an, daß Trimethylen sich nur langsam mit Brom zum Trimethylenbromid verbinde.

Will man **Brom in statu nascendi** einwirken lassen, so bringt man etwa zur Lösung des betreffenden Körpers Natriumbromid und Natriumbromat und setzt schliesslich die nach der Gleichung



nötige Menge Schwefelsäure zu.³

HEINICHEN⁴ konnte bei der Darstellung der Dibromsulfanilsäure, wozu er teils von der Sulfanilsäure selbst, teils von deren Barytsalz ausging, nur wenn er mit Brom in statu nascendi arbeitete, die Bildung von Tribromanilin ganz vermeiden. Zu dem Zweck verwendet er entweder eine frisch bereitete Auflösung von Brom in Natronlauge, die er verdünnt der mit der nötigen Menge Salzsäure vermischten Sulfanilsäure langsam zutropfelt, oder bromsaures Salz, indem er der Sulfanilsäure die entsprechende Menge Bromwasserstoffsäure zusetzt. Er löste z. B. 17,3 g Sulfanilsäure in 500 ccm heissem Wasser und gab 37,6 g einer 43%igen Bromwasserstoffsäure zu. In dieser Mischung wurde unter Umrühren eine Lösung von 11,1 g KBrO_3 in 250 ccm Wasser einlaufen gelassen. Dauer der Bromierung 30 Minuten; Ausbeute 90%; bei Anwendung der Lösung von Brom in Natronlauge erhielt er sogar 95%.

Zur Milderung der sehr heftigen Einwirkung des Broms verdünnt man dasselbe oder löst es in Äther, Chloroform, Eisessig, Salzsäure, Schwefelkohlenstoff und Wasser, bezw. in Mischungen der ersteren.

¹ J. pr. Ch. 117. 231. — ² M. Ch. 2. 642.

³ D. R. P. 26642 — ⁴ Ann. 253. 269.

Seltener werden für den Zweck Alkohol, Bromkaliumlösung, Bromwasser, Bromwasserstoffsäure, Essigester und ähnliche Agentien benutzt. Doch ist die Wahl des Lösungsmittels nicht etwa immer gleichgültig.

Ebenso löst man auch die der Einwirkung des Broms unterwerfenden Substanzen in für diese passend gewählten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. Einen etwaigen Überschuss an zugesetztem Brom entfernt man durch Erwärmen, Zugabe von schwefliger Säure oder Mitteln mit metallischem Quecksilber.

Allgemein zu bemerken wäre, daß es sich oft vorzuziehen erweist, statt freier Säuren deren Ester oder Übersalze zu bromieren.

Man verfährt für gewöhnlich so, daß man das gesamte Brom zur gelösten Substanz tropfen läßt oder den umgekehrten Weg einschlägt.

So erhält man die beste Ausbeute an Bromanil, wenn man nach GRABE und WELTNER¹ 10 g gepulvertes Naphenylendiamin in 40 ccm Eisessig löst, wobei man erwärmen kann, und dann diese Lösung nach dem Abkühlen zu 40 ccm Brom, welches sich in einem Kolben befindet, das durch Wasser gekühlt wird, fließen läßt. Man giebt sie ganz allmählich hinzu, damit so wenig Bromdämpfe wie möglich entweichen. Die bald fest werdende Masse rührt man von Zeit zu Zeit um, läßt über Nacht stehen und erwärmt den anderen Tag so lange auf dem Wasserbade, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff und das Entweichen des geringen Überschusses an Brom beendet ist. Jetzt giebt man Wasser zu, und nach kurzem Erwärmen mit diesem wäscht man aus. Das so erhaltene Produkt wird durch Oxydation mit Kaliumhypopersäure schließlich in Bromanil übergeführt (siehe Kapitel „Oxydation“). Ausbeute 30—32 g Bromanil.

BÖTTINGER² fand es zweckmäßig, die Bromierung der Anhydropyrogallopropionsäure z. B. in einem Gemisch von Eisessig und Chloroform vorzunehmen. Die Reaktion führt zur dreifach und fünffach gebromten Säure.

¹ Ann. 263. 32 — ² B. 16. 2411.

Kocht man nach SCHUNK und RÖMER¹ Flavopurpurin mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, tritt keine Reaktion ein. Löst man dagegen Flavopurpurin in kochendem Eisessig und fügt Brom hinzu, so erhält man nach dem Erkalten Nadeln von Tribromflavopurpurin.

MICHAEL² zeigte, daß, wenn man 1 Mol Essigsäure, 1 Mol. Brom und etwas Schwefelkohlenstoff in völlig trockenem Zustande am Rückflußkühler erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufhört, man bis 90% der theoretischen Menge an Monobromessigsäure erhält. Das Entweichen der Bromwasserstoffsäure erfordert hier wie bei allen Bromierungen die Anwendung von **Brom in geringem Überschufs** (cirka 5%), weil es nicht zu vermeiden ist, daß etwas davon von den Bromwasserstoffsäuredämpfen mitgerissen wird.

Für die Homologen der Essigsäure ist dies Verfahren nicht anwendbar, dagegen fand MICHAEL,³ daß deren Chloride nach dieser Methode bromiert werden können (siehe weiterhin die VOLHARDSche Methode, die auf Gegenwart von Phosphor beruht). Man erhitzt das Chlorid zu dem Zweck mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom, um das bromierte Derivat zu bilden, und ziemlich viel Schwefelkohlenstoff in einem Kolben, der mit Rückflußkühler versehen ist, bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung. Brom und Schwefelkohlenstoff müssen auch hier gut trocken sein. Durch Eingießen des bromierten Chlorids in Wasser erhält man die Säure, in Alkohol den entsprechenden bromierten Ester. MICHAEL bromierte nach der Methode z. B. 200 Buttersäurechlorid in etwa 10 Stunden, und erhielt schließlich nahezu die berechnete Menge Brombuttersäureester.

Ein sehr brauchbares Lösungsmittel für Bromierungszwecke ist, wie WOLFF⁴ gefunden, speziell die **Salzsäure**.

Giebt man zu einer einige Grade unter Null abgekühlten Lösung von 3 Teilen Lävulinsäure in 12 Teilen

¹ B. 10 1823. — ² Ann Ch. 5. 203. — ³ J. pr. Ch. 143, 92.

⁴ Ann 264, 233.

konzentrierter Salzsäure tropfenweise 4 Teile Brom und sorgt durch stetes Umschütteln des Gefäßes dafür, daß das Brom sofort in Lösung geht, läßt die Flüssigkeit sodann bis zur völligen Entfärbung bei niedriger Temperatur stehen, gießt dieselbe in viel kaltes Wasser und filtriert von eventuell ausgeschiedener Dibromlävulinsäure ab, so geht beim Ausschütteln mit Äther in diesen Bromlävulinsäure über. Sie ist zu ihrer Reinigung aus viel siedendem Schwefelkohlenstoff umzukrystallisieren. Bedient man sich an Stelle der konzentrierten Salzsäure als Lösungsmittel des Äthers oder Chloroforms, so geht die Reaktion stets zu weit und führt fast ausschließlich zur Bildung von Dibromlävulinsäure.

GAUS gelang es im Anschlusse daran, durch Bromieren der Brenztraubensäure in salzsaurer Lösung — 1 Teil Säure vom Siedepunkt 165° — 170° und 4 Teilen konzentrierte Salzsäure — bei etwa 12 — 15° die bis dahin vergeblich gesuchte Monobrombrenztraubensäure darzustellen. Aber auch zur Gewinnung von Dibrombrenztraubensäure scheint das Verfahren das beste zu sein. Man hat für diesen Zweck nur nötig, die berechnete Menge Brom bei 30 — 35° zur Einwirkung kommen zu lassen.

Viele Körper werden einfach in Wasser aufgeschwemmt oder gelöst und durch Bromzusatz bromiert.

CLAUS¹ giebt an, daß man die drei Chlorbenzoesäuren, die sich bei der Einwirkung von Brom recht verschieden verhalten, leicht in ihre Bromsubstitutionsprodukte überführt, wenn man die heiße Lösung ihrer Silbersalze mit ihm versetzt. So fällt die Orthochlorbrombenzoesäure — während die Orthochlorbenzoesäure auch bei längerem Erhitzen im Einschlußrohr vom Brom so gut wie gar nicht verändert wird — aus der heißen, wässerigen Lösung des orthochlorbenzoesauren Silbers nach Zusatz von Brom beim Erkalten sofort in Krystallen aus.

Wie sehr verschieden derselbe Körper vom Brom je nach den Lösungsmitteln angegriffen werden kann, mag

¹ B. 5. 656.

noch folgende Mitteilung von BAEYER und BLOEM¹ zeigen. Das Acetylamidoderivat des Acetophenons liefert in Gegenwart von Wasser oder Eisessig ein im Kern bromiertes Produkt. Nimmt man dagegen die Bromierung in Chloroform oder Schwefelsäurelösung² vor oder setzt man die Substanz Bromdämpfen aus, so findet der Eintritt des Broms an zwei Stellen im Kern und in der Seitenkette statt, und man erhält das Dibrom-m-Brom-acetylamidoacetophenon



Den Alkohol kann man als Verdünnungsmittel nur dann verwenden, wenn Brom viel schneller auf die gelöste Substanz als auf ihn einwirkt. So verdünnte WALLACH³ 1 Volum Terpen mit 4 Volum Alkohol und 4 Volum Äther und gab allmählich 0,7 Teile Brom zu. Das entstehende Tetrabromid ist in Alkohol fast unlöslich, während er reichlich von den öligen Nebenprodukten gelöst, die sich stets gleichzeitig bilden.

SPITZER⁴ löste 2,466 g Pentamethylphloroglucin in 23 g absolutem Methylalkohol, ließ unter Kühlung langsam 2,316 g Brom zufließen und bekam so Monobrom-pentamethylphloroglucin.

KRONFELD⁵ fand, daß salzsaures Amidonaphthochinonimid in wässriger Lösung am besten durch eine Lösung von Brom in Bromkalium in einen gebromten Körper übergeführt wird.

Bromwasser enthält nach SLESSOR⁶ bei 5° 3,6%, bei 30° 3,1% Brom und kann zum Bromieren Verwendung finden. FISCHER⁷ erwärmte z. B. fein gepulvertes Dibrompyvureid mit der zwanzigfachen Menge von ihm auf dem Wasserbade, und ging es dadurch bald in Tribrompyvurin über, das sich beim Erkalten ausschied. Ausbeute 120% des Ausgangsmaterials.

¹ B. 17. 996. — ² Siehe auch M. Ch. 10. 813

³ Ann. 227. 280. — ⁴ M. Ch. 10. 110. — ⁵ B. 17. 716.

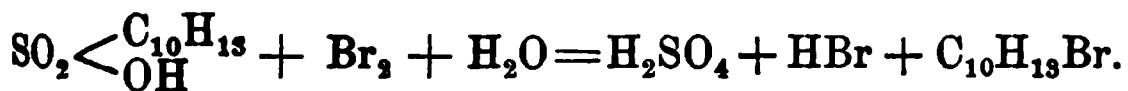
⁶ New Edinb. Phil. Journ. 7. 287 — ⁷ Ann. 239. 189.

Manche Körper lassen sich durch verdünntes Bromwasser quantitativ bromieren, und ist das Bromprodukt in Lösungsmittel unlöslich, dann kann man sie auf diese Art völlig ausfällen. So hat LANDOLT¹ die genauen Bedingungen festgestellt, unter denen aus wässerigen Benzolnollösungen dieses auf Zugabe von Bromwasser als Tribromphenol ausfällt, und darauf seine quantitative Bestimmung gegründet. (Kresol wird schon nicht mehr quantitativ gefällt.)

Bei seinen Versuchen, Aldehyd zu bromieren, fand TINNER,² daß, wenn man ihn in Form von Paraldehyd mit Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff mischt, sich keine analysierbaren Substanzen gewinnen lassen, wohl aber solche erhalten werden, wenn man den Paraldehyd mit etwas mehr als seinem doppelten Gewicht Essigester verdünnt. Er kam so zum Dibrom- und Tribromaldehyd.

JAMES³ löste 200 g Brom in 1 kg eines Gemisches von gleichem Volumen Salzsäure und Wasser und leitete unter Kühlen mit Eis Chlor bis zur Sättigung ein; dann wurde Äthylen eingeleitet, und das abgeschiedene Öl durch Destillation gereinigt; es wurden 140 g Äthylenchlorobromid erhalten.

Die häufiger beobachtete Erscheinung, daß aromatische Sulfosäuren bei der Einwirkung von Brom gebromte Kohlenwasserstoffe liefern, ist zuerst von KELBE⁴ als ziemlich allgemein gültige Reaktion erkannt worden. Durch Einwirkung von Brom auf eine im Dampfbade erhitzte Lösung von 39,5 g α -cymolsulfosaurem Natrium erhielt er 28,5 g Bromcymol, während die theoretische Ausbeute 31,3 g betragen hätte.



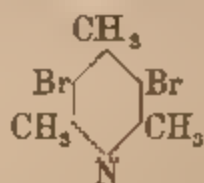
Und zwar geht diese Reaktion um so leichter von statten, je rascher der betreffende Kohlenwasserstoff von

¹ Z. 6. 184. — ² Ann. 209. 48. — ³ B. 16. 79.

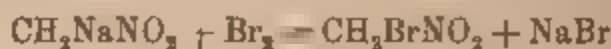
⁴ Ann. 179. 68.

Brom angegriffen wird. Sie wird sich also in den Fällen empfehlen, in welchen die direkte Einwirkung von Brom auf die Kohlenwasserstoffe zu heftig verläuft. (Die Erfolge mit Chlor sind wenig zufriedenstellend)¹

Während Collidin mit Brom keine Substitutionsprodukte liefert, werden solche durch seine Einwirkung auf das Kaliumsalz der Collidinkarbonsäure leicht erhalten. Als PFEIFFER² nämlich auf dieses, nachdem es in seiner dreifachen Gewicht Wasser gelöst war, die doppelte Gewichtsmenge Brom am Rückflusskühler wirken ließ, begann lebhafte Reaktion. Nachdem dann schließliche noch einige Minuten zum Sieden erhitzt, und durch Natriumhydroxyd das überschüssige Brom weggenommen war, erstarrte das hinterbleibende Öl zu Krystallen, die sich nach einmaligem Umkrystallisieren als reines symmetrisches Dibromcollidin erwiesen.



Ganz ebenso verhielt sich die Lutidindikarbonsäure. Bei anderen Säuren der Gruppe, wie der Chinolinsäure, ist der Verlauf weniger glatt. Manche Körper lassen sich als solche überhaupt nicht bromieren, während in ein ihnen ganz nahestehenden Derivat Brom mit Leichtigkeit eintritt. Dahin gehört z. B. die Klasse der fetten Nitroprodukte. Nitromethan³ wird also von Brom nicht angegriffen, führt man es dagegen in Natriumnitromethan über, so kommt man nach der Gleichung



mit Leichtigkeit zum Bromnitromethan.

Bei fast allen besprochenen Methoden der Einführung von Brom in organische Körper entweicht Bromwasserstoffsäure. Ist diese der Reaktion nicht zuträglich, so sucht man sie durch gleichzeitig durchgeleitete Luft

¹ B. 16, 617. ² B. 20, 1345. ³ Ann. 180, 128.

der Kohlensäure zu entfernen. Am sichersten wird man diesen Zweck durch Zugabe von bromsaurem Kalium oder Quecksilberoxyd oder Bleioxyd erreichen, also in der Art, wie es bei Jodierungen allgemein üblich ist. Auch hat KRAFFT¹ durch direkte Versuche die Wirksamkeit des Mittels erprobt. Als er bromsaures Kalium, Brom und Benzol im Verhältnis der Gleichung



zusammengab und genügend mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure, um das Kalium des bromsauren Salzes zu binden, zusetzte, war die glatt verlaufene Reaktion nach 2 Stunden beendet. Ausbeute 70—80% der Theorie.

Sollte sich bei einer Reaktion selbstentzündliches Bromacetylen entwickeln, so verfährt man, wie es für das Chloracetylen angegeben wird.

Nach Art der Chlorüberträger hat man auch **Bromüberträger**, und zwar dienen als solche **Jod**, metallisches **Eisen**, **Eisenbromid**, **Eisenchlorid**, Aluminiumbromid, Schwefel² und **Phosphor** nebst einigen anderen außer von ihren Entdeckern kaum verwendeten Körpern. Die ausführlichste Arbeit über den Gegenstand verdanken wir SCHEUFELN.³

Das Jod wird als solches dem Brom zugesetzt, welches letztere dadurch bedeutend aktiver wird.

Wie KOLBE gefunden, wirkt Brom selbst dann nicht unter Bromidbildung auf Schwefelkohlenstoff ein, wenn die gemischten Dämpfe dieser zwei Körper durch rotglühende Röhren geleitet werden. Als aber BOLAS und GROVES⁴ 2 Teile Schwefelkohlenstoff mit 14 Teilen Brom und 3 Teilen Jod 48 Stunden bei 150° im Einschlußrohr digerierten und dessen Inhalt nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge destillierten, bekamen sie Tetrabromkohlenstoff.

KEKULÉ hatte durch Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol schliesslich Pentabrombenzol erhalten,⁵ während

¹ B. 8. 1044. — ² B. 25. R. 797. — ³ Ann. 231. 52. — ⁴ B. 3. 508.

⁵ Ann. 137. 172.

die Darstellung des hexasubstituierten Produktes GESSNER¹ gelang, der Benzol mit chlorfreiem Brom, Jod zugesetzt war, 150 Stunden auf 350–400° erhitzte (siehe weiterhin).

SCHUEFELEN² füllte 10 g trockenes Nitrobenzol, wasserfreies Eisenchlorid und 4,3 ccm trocknes Brom in ein Rohr, erhitzte 12 Stunden auf 100° und erhielt kommen chlorfreies Bromnitrobenzol; als er 14 g Bromnitrobenzol, 11,2 g Brom und 4 g Eisenchlorid als ebensoviele auf 75–80° erwärmte, hatte sich Dibromnitrobenzol gebildet.

Auf Benzol wirkt Brom bekanntlich nur bei wochenlangem Stehen ein. Als er aber zu 300 g Benzol, welchem einige Gramme Eisenchlorid zugesetzt war, langsam Benzol unter Abkühlung und Rückflusskühlung zutropfte, erhielt er aus 17 g Benzol 110 g Hexabrombenzol, während die Theorie 119 g verlangt.

SCHIFF³ kam im Anschluß an SCHUEFELENS Arbeit zum Bibrombenzol, und in folgender Art speziell die Orthoverbindung. Paranitrobrombenzol wurde im Reaktionsrohr mit der theoretischen Menge Brom nebst Eisen zur vollständigen Umsetzung des zugesetzten Eisenchlorids in Eisenbromid nötigen Menge davon zusammengebracht. Die Röhren wurden mit 20 g Substanz u. s. w. 50 Stunden auf 85–90° erhitzt. Der zähflüssige Inhalt derselben wurde alsdann mit Wasser zur Entfernung der Eisenverbindungen gewaschen, und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden so 90% der Theorie an Dibromnitrobenzol erhalten. Hierauf wurde dessen Nitrogruppe mit Zinn und Salzsäure reduziert und im Amidoprodukt die NH₂-Gruppe mittelst Äthylnitrit durch ein Wasserstoffatom ersetzt, wodurch SCHIFF jetzt zum Orthodibrombenzol kam.

KERROW⁴ hat dann auf SCHUEFELENS Veranlassung die Grenzen der Wirkung von Chlor- und Bromträgern zu bestimmen gesucht. Es hat sich hierbei

¹ B. 9. 1507 — ² Ann. 231. 164. — ³ M. Ch. 10. 39.
⁴ B. 24. 2939.

merkwürdige Thatsache ergeben, daß die bei Gegenwart einer einzigen Nitrogruppe im Benzolringe so außerordentlich wirksame Unterstützung der Chlorierung und Bromierung durch sie gänzlich unterbleibt, sobald zwei oder drei Nitrogruppen sich in demselben befinden. In allen diesen Fällen werden die Nitrogruppen auch in ihrer Gegenwart leichter abgespalten und durch Brom ersetzt, als die neben jenen vorhandenen Wasserstoffatome.

Sobald aber die Nitrogruppen entfernt sind, zeigt sich wieder der Einfluß der Überträger in einer rasch weitergehenden Substitution. Während jedoch nach SCHEUFELN bei Anwendung von Eisenchlorid und Brom bei 100° nicht übersteigenden Temperaturen der Wasserstoff der aromatischen Substanz mit dem Chlor des Eisenchlorids Chlorwasserstoff bildet und nur durch Brom ersetzt wird, wurde jetzt beobachtet, daß bei höheren Temperaturen (von 180° und mehr) auch ein Teil des Chlors aus dem Eisenchlorid in die organische Verbindung eintreten kann, so daß es in diesen Fällen geratener ist, **Eisenbromid** (oder das bequemer zu erhaltende Bromür) als Überträger zu benutzen.

Kann man, wie es MEYER und MÜLLER¹ gethan, **Eisendraht** als Überträger benutzen, so umgeht man damit am bequemsten die etwaigen Unzuträglichkeiten des Eisenchlorids. Sie schmolzen 1 Mol. Äthylbromid und 1 Mol. Brom mit diesem Überträger in eine Röhre ein, erwärmten eine Stunde und fanden, daß, abgesehen von einem geringen Rest, der unangegriffen geblieben war, das Ausgangsmaterial glatt und ohne Nebenprodukte in Äthylenbromid verwandelt war.

Auch Aluminiumbromid ist ein vorzüglicher Bromüberträger, und nach GUSTAVSON² gehen CCl_4 , C_2Cl_4 und C_2Cl_6 durch dasselbe in die entsprechenden Bromide über.

BLÜMLEIN³ trug in 150 g Brom unter guter Abkühlung 1 g **Aluminium** nach und nach ein, welches sich unter Feuererscheinung löste. Nachdem es wieder

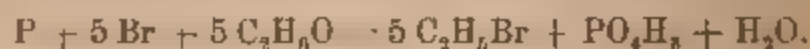
¹ B. 24. 4249. — ² B. 14. 1709. — ³ B. 17. 2486.

auf 0° abgekühlt war, gab er allmählich 10 g α -Naphthol zu. Nach Abdunsten des Broms kochte er den Rückstand mit Cumol aus, worauf das entstandene Pentabromnaphthol $C_{10}H_2Br_5 \cdot OH$ ungelöst zurückblieb.

RIS¹ trug staubfeines β -Dinaphthylamin in mehr als die achtmal molekulare Menge aluminiumhaltigen Brom allmählich ein, wobei sich eine teigige Masse bildete, die mit Wasser zerrührt wurde. Der Rückstand erwies sich als Oktobrom- β -Dinaphthylamin $C_{20}H_7Br_8N$.

Die Methode den Phosphor als Halogenüberträger zu verwenden, rührt von CORENWINDER² her, der durch Einwirkung von Jodphosphor auf Wasser Jodwasserstoff erzeugte. Auf die Möglichkeit den roten Phosphor für derartige Zwecke statt des gelben zu verwenden, hat zuerst PERSONNE³ hingewiesen. Allgemeine Verwendung findet die Methode zur Darstellung gebromter Kohlenwasserstoffe aus Alkoholen.

Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung



Man bringt z. B. zur Gewinnung von Bromäthyl den roten Phosphor in eine mit Rückflusskühler versehene Retorte, übergießt ihn mit der berechneten Menge wenigstens 90/oigen Alkohols und läßt die berechnete Menge Brom langsam zufließen, wobei wegen der heftigen Reaktion gekühlt werden muß. Schließlich erhält man das reine Bromäthyl durch fraktionierte Destillation (siehe auch Jodäthyl).

HELL⁴ wies zuerst auf die Leichtigkeit hin, mit welcher sich **Säuren bei Gegenwart von Phosphor bromieren** lassen. VOLHARD⁵ zeigte dann, welche glänzenden Erfolge nach dieser fast wieder vergessenen Methode erzielt werden, wenn man sie unter den für sie geeigneten Bedingungen zur Anwendung bringt.

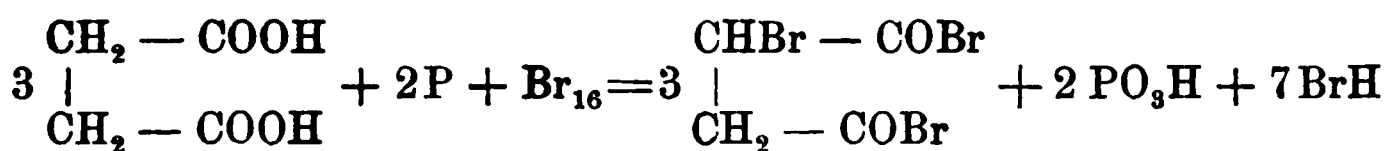
¹ B. 20, 2621. — ² Ann. Ch. Ph. 30, 248. — ³ Cr. 52, 465.

⁴ B. 14, 891. — ⁵ Ann. 242, 144.

In erster Linie bedingend für den raschen Verlauf dieser Art der Bromierung ist vollkommene Trockenheit der Materialien. Da der rote Phosphor meist Phosphorsäure enthält, wäscht man ihn mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaktion und trocknet ihn wieder. Bernsteinsäure und Phosphor werden z. B. gut zusammengerieben, und während des Zutropfens des Broms muß man durch Bewegen der Retorte für möglichste Mischung der Materialien sorgen.

Es ist nötig, einen geringen Überschufs von Phosphor und mehr Brom, als die Theorie verlangt, zu nehmen. Der entweichende Bromwasserstoff reißt eben bei stürmischer Entwicklung von 5 bis zu 16 % des Broms mit.

Die Darstellung des Bromids der Brombernsteinsäure, die hierbei nach der Gleichung



erfolgt, beschreibt er folgendermaßen:

Zweckmäßig nimmt man die Reaktion in einer tubulierten Retorte vor, deren Hals durch ein angeschmolzenes Rohr von etwa 11 mm lichter Weite und 70 cm Länge verlängert ist. Das Rohr wird durch einen Kühler gesteckt, durch welchen man kaltes Wasser laufen läßt. Das aus dem Kühler ragende Ende des Rohres wird mit Absorptionsflaschen zur Bindung des Bromwasserstoffs verbunden. Das Verbindungsrohr reicht nur bis unter den Kork der ersten dieser Flaschen. Man verwendet ihrer 2, die etwas Wasser enthalten und durch beinahe bis zum Boden reichende Röhren miteinander in Verbindung stehen, so daß die Flüssigkeit aus der einen in die andere wechseln kann, und doch die Möglichkeit des Zurücksteigens in die Retorte ausgeschlossen ist. Weiterhin werden die Gase in eine große offene Flasche mit Wasser eingeleitet, jedoch derart, daß das Gasleitungsrohr das Wasser nicht berührt. Bromwasserstoff und Brom werden hier selbst bei rascher Entwicklung vollständig absorbiert, während die zwei Waschfläschchen

den Gang der Gasentwicklung anzeigen. Eine ähnliche Vorrichtung hat STÄDEL¹ angegeben.

Da Brom Gummischläuche rasch zerstört, sind die möglichst zu vermeiden.

Jeder einfließende Tropfen Brom erzeugt anfangs Feuererscheinung, welcher stürmische Bromwasserstoffentwicklung folgt, weshalb man namentlich zu Beginn langsam arbeiten muß. Ist keine momentane Reaktion mehr zu bemerken, so läßt man ein wenig abkühlen, bevor man den Rest zugeibt. Nunmehr erwärmt man an dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Broms. Mehr als 200 g Bernsteinsäure kann man nicht gut auf einmal verarbeiten, die Dauer der Reaktion wird unter den erwähnten Bedingungen, von denen man womöglich nicht abweiche, 3 bis 5 Stunden betragen.

Geht man vom Bernsteinsäureanhydrid aus, so verläuft die Reaktion wesentlich ruhiger. (siehe S. 177)

Für je 100 g verarbeitete Bernsteinsäure bringt man einen halben Liter Wasser in einer Porzellanschale zum Sieden, entfernt die Lampe, und läßt das Chlorid aus einem Tropftrichter einfließen. Man arbeite wegen der heftigen Dämpfe unter einem gut ziehenden Abzuge. Nach Zugabe allen Bromids wird filtriert und der Lösung schließlich durch vieles Schütteln mit Äther die Brombernsteinsäure entzogen. Ausbeute 80—90 % der Theorie. Gießt man das Bromid in Alkohole, so erhält man natürlich sofort die entsprechenden Ester.

In derselben Weise lassen sich auch die α -bromierten Bromide der Fettsäuren gewinnen. Die Ingredienzien werden entsprechend der Gleichung



angewendet. Da die flüssige Fettsäure den amorphen Phosphor bedeckt, ist hier die Reaktion bei weitem weniger heftig, als bei der Bernsteinsäure. Bei dieser Methode darf man aber trotzdem nie die nötige Vorsicht außer Acht lassen. Behufs Darstellung der bromierten Säure selbst läßt man das Bromid in kochendes Wasser

¹ B. 19. 1951.

eintropfen, von welchem etwas mehr als zur Zersetzung nötig angewandt wird. Die bromierte Säure wird dann durch wiederholte Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt. Ausbeute vorzüglich.

Der große Vorteil des Verfahrens gegen die früheren Arten der Bromierung von Säuren, welche fast alle nur im Einschlußrohr ausführbar sind, ist, daß es die Verarbeitung größerer Mengen in offenen Gefäßen bei vorzüglicher Ausbeute gestattet.

Nach den Versuchen von AUWERS und BERNHARDY¹ kann man als allgemeine Regel aufstellen, daß bei der Bromierung nach diesem Verfahren aliphatische Mono- und Dikarbonsäuren so viele Bromatome aufnehmen, als sie Karboxylgruppen besitzen, vorausgesetzt, daß sich neben jeder Karboxylgruppe mindesten ein α -Wasserstoffatom befindet.

Hat man übrigens aus irgend welchem Grunde im Einschlußrohr zu arbeiten, so bewährt sich auch hier ein Phosphorzusatz aufs beste; so geben BUJARD und HELL² an, daß, während z. B. die Einwirkung von Brom auf Azelainsäure in gleich molekularen Mengen in einem solchen selbst bei achtstündiger Dauer und Wasserbadtemperatur resultatlos bleibt, nach Zugabe von auch nur $\frac{1}{10}$ % amorphen Phosphors nach drei Stunden bei der gleichen Temperatur die Wirkung des Broms bereits eine vollständige ist. KRAFFT und BEDDIES³ fanden, daß die Einwirkung des freien Broms auf hoch molekulare Fettsäuren, wenn man sie im Einschlußrohr bei 130—140° ausführt, sich in einer im Verhältnis zum gewöhnlichen Verlauf von Substitutionsvorgängen sehr eigentümlichen und unerwarteten Weise, deren Wiedergabe aber hier zu weit führen würde, vollzieht, was nicht unerwähnt bleiben soll.

ALEXANDER⁴ variierte das VOLHARDSche Verfahren in der Art, daß 10 g Phenylbernsteinsäure in einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte mit 11 g Phosphor-

¹ B. 24. 2215. — ² B. 22. 68. — ³ B. 25. 488.

⁴ Ann. 258. 76.

tribromür übergossen wurden, wobei keinerlei Reaktion eintrat. Als dann aber mittelst eines Tropftrichters langsam 16 g Brom hinzugefügt wurden, löste sich die Säure unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung und Bildung des entsprechenden Bromids auf. Die weitere Verarbeitung erfolgte in der bereits beschriebenen Weise.

Die nach VOLHARD erhaltenen bromierten Säurebromide lassen sich übrigens, wie Verfasser¹ gefunden hat, durch Zugabe von Brom im Einschlussrohr bei ca. 100° leicht in dibromierte Produkte überführen.

Die **Bromwasserstoffsäure**, die, wenn man sie ganz trocken wünscht, am besten über Phosphorpentoxyd geleitet wird, liefert mit Alkoholen, wenn man sie in diese einleitet und schließlich mit ihnen auf 100° im Einschlussrohr erhitzt, bromierte Kohlenwasserstoffe. Für gewöhnlich wird man aber in solchen Fällen den Phosphor als Überträger des Broms benutzen.

VELEY² sättigte z. B. trockenes Glycerin mit trockenem Bromwasserstoff, wusch hierauf mit Kalilauge und destillierte unter vermindertem Druck. Er kam so zum Monobromhydrin.

Die außerordentliche Löslichkeit des Bromwasserstoffes in Eisessig — bei gewöhnlicher Temperatur löst er 68% desselben³ — läßt diese Lösung besonders für Additionszwecke an ungesättigte Verbindungen geeignet erscheinen, wozu sie auch viel verwendet wird. Man erhitzt, wenn nötig, wie ANSCHÜTZ und KINKUTT angeben — die so aus Zimmtsäure Monobromhydrozimmtsäure darstellten, — kurze Zeit im Einschlussrohr im Wasserbade.

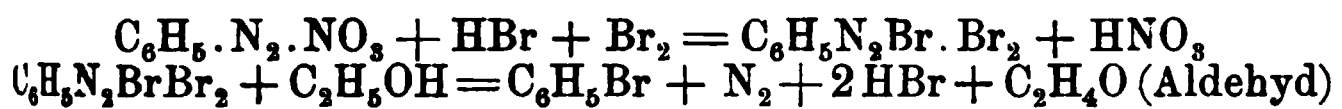
Aber die Temperatur kann auf die Art der Anlagerung von Einfluß sein. So fanden KRAUT und MERLING,⁴ daß durch Anlagerung von Bromwasserstoff (als rauchende HBr zur Reaktion benutzt) bei 100° aus der Atropasäure β -Bromhydratropasäure entsteht, während, wenn man nach FITTIG⁵ die Addition bei 0° sich vollziehen läßt, α -Bromhydratropasäure erhalten wird.

¹ Ann. 251. 346. — ² Ch. N. 47. 39. — ³ B. 11. 1221

⁴ Ann. 264. 320. — ⁵ Ann. 195. 147.

Ebenso giebt trockenes Bromwasserstoffgas mit trockenem Allylbromid $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2\text{Br}$ hauptsächlich Trimethylenbromid $\text{CH}_2\text{Br} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2\text{Br}$, während die Gegenwart eines Lösungsmittels oder feuchte Säure die Entstehung von Propylenbromid $\text{CH}_3 . \text{CHBr} . \text{CH}_2\text{Br}$ begünstigen. Letzteres bestreitet BOGOMOLEZ.¹

Durch Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Diazokörper kommt man natürlich auch zu bromierten Körpern,² nur ist der Verlauf bei diesem Halogen nicht so glatt wie beim Jod. Man thut gut, die Lösung des Diazosalzes mit starker Bromwasserstoffsäure und Bromwasser zu versetzen. Dadurch wird die Bildung eines Perbromides veranlaßt, welches beim Kochen mit Alkohol in einen bromhaltigen Körper übergeht. Der Verlauf der Reaktion wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:



Die Ausbeuten des Verfahrens lassen nach RICHTER³ oft viel zu wünschen übrig. Dagegen kam er z. B. quantitativ vom Tribromanilin zum Tetrabrombenzol, als er ersteres mit Eisessig übergoss und salpetrige Säure einleitete, bis alles in Lösung gegangen war. Fügt er zu der so erhaltenen Lösung der Diazoverbindung konzentrierte Bromwasserstoffsäure, so erstarrte sie sofort zu Krystallen des Tribrombenzoldiazobromids $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_5\text{N}_2\text{Br}$, und kochte er nunmehr nach furtherem Zusatz von Eisessig bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, so krystallisierte beim Erkalten das Tetrabrombenzol aus.

Nach JACKSON und BANCROFT⁴ ist ihm, wenn es nach diesem Verfahren dargestellt wird, manchmal Pentabrombenzol beigemischt.

Während wir in Phosphorpentachlorid ein so brauchbares Mittel zur Gewinnung von Säurechloriden besitzen, ist das Pentabromid für den Zweck kaum verwendbar. Unbrauchbar für Bromierungen überhaupt ist es natürlich

¹ B. 11. 1257. — ² Ann. 137. 49. — ³ B. 8. 1428.

⁴ B. 23. R. 459.

nicht. So erhielt WURTZ¹ auf diesem Wege Äthylidenbromid aus Aldehyd, und auch GABRIEL² erwähnt einen gebromten Körper, den er mit seiner Hilfe gewonnen hatte.

CLAUS und POLLITZ³ gelang die Darstellung des α -Bromchinolins aus Karbostyryl, als sie einen Teil des letzteren mit drei Teilen frisch bereiteten Pentabromids innig mengten und das Gemisch 3–4 Stunden unter beständigem Durchleiten eines Stromes trockener Kohlensäure auf 120–130° erhitzen. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil sich sonst auch so schon immer entstehende, höher gebromte Produkte in größerer Menge bilden. Das α -Bromchinolin wurde durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Da es vor den bromreicheren Produkten übergeht, unterbricht man deshalb diese Operation, ehe die im Kühlrohr auftretenden Öltröpfchen fest werden.

Selbst Benzoesäure und Phosphorpentabromid wirken, wie CLAISEN⁴ mitteilt, kaum aufeinander ein. Viel leichter kam er zum Benzoylbromid mittelst des **Phosphortribromids**.

Geschmolzene und dann fein gepulverte Benzoesäure (3 Mol.) wird mit Phosphortribromid (2 Mol.) übergossen und das Gemisch am Rückflusskühler erwärmt. Mit der Auflösung der Säure beginnt eine gelinde, leicht zu regulierende Reaktion, während deren Ströme von Bromwasserstoff entweichen. Destilliert man dann nach viertelstündigem Erwärmen im Vacuum und rektifiziert das Destillat unter gewöhnlichem Druck, so erhält man aus 500 g Ausgangsmaterial nach der Gleichung



gegen 400 g Bromid.

Statt des Phosphorpentabromids wird häufig das **Phosphorchlorobromid** PCl_2Br verwendet. LADENDUR und FRIEDEL zeigten wohl zuerst, daß es sich organischen sauerstoffhaltigen Körpern gegenüber durchaus dem Fünf

¹ Cr. 47. 418. — ² B. 24. 3100. — ³ J. pr. Ch. 149. 41

⁴ B. 14. 2474.

Chlorthiophosphor ähnlich verhält. Man erhält es durch Einwirkung von Brom auf Phosphortrichlorid bei Zimmer-temperatur. Nach MICHAELIS¹ schließt man überschüssiges Phosphorchlorür mit Brom in eine Glasröhre so ein, daß diese zur Hälfte davon erfüllt ist. Nach einigen Tagen ist die Reaktion beendet, und durch Umkehren der Röhre läuft das überschüssige Phosphorchlorür von den Krystallen des Chlorobromids ab. Diese von gelbroter Farbe zerfallen bereits bei 35°.

PATERNO und PISATI² führten mit seiner Hilfe Aldehyd CHBr_2 in Äthylidenbromid $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ über, und MICHAEL³ erhielt mit ihm aus dem Butylaldehyd das Butylidenbromid.

LELLMANN und SCHWADERER⁴ ließen **Bromkalk** auf Piperidin wirken. Sie setzten nämlich zu 300 g mit Wasser angerührten Kalkhydrats 130 g Brom und ließen zu diesem in einer Retorte befindlichen Gemisch langsam eine Lösung von Piperidin in Wasser zufließen, während gleichzeitig ein Dampfstrom durchgeleitet wurde. Das in der Vorlage sich ansammelnde Öl erwies sich als Brompiperidin $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NBr}$. Schon früher hatte übrigens PREIBISCH⁵ Bromkalk auf Nitromethan, aber ohne Erfolg, einwirken lassen.

Auch STENHOUSE⁶ hatte schon durch Einwirkung von Bromkalk auf Pikrinsäure Brompikrin erhalten. Eine genaue Vorschrift für dieses Verfahren gaben dann BOLAS und GROVES.⁷ Man löscht 4 Teile Kalk mit Wasser und setzt unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung 5 Teile Brom allmählich und hernach 1 Teil Pikrinsäure zu. Bei der dann erfolgenden Destillation ist alles Brompikrin im ersten Viertel des Destillates enthalten. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird es durch fraktionierte Destillation gewonnen. Ausbeute etwa 95% der Theorie nach der von ihnen aufgestellten Gleichung.

Kupferbromür für die SANDMEYERSche Reaktion⁸ (siehe weiterhin im Abschnitt „Chlorieren“) bereitet

¹ B. 5. 9. — ² Ann. 221. 137. — ³ B. 14. 2105.

⁴ B. 22. 1327. — ⁵ J. pr. Ch. 116. 316. — ⁶ Ann. 91. 309.

⁷ Ann. 155. 253. — ⁸ Z. P. 4. 69.

man so: 125 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, 360 g KBr , 800 g H_2O , 110 g konzentrierte H_2SO_4 und 200 g Cu werden bis zur annähernden Entfärbung am Rückflusskühler gekocht. Anilin z. B. geht also durch dieses Reagens, in entsprechender Weise für die Behandlung mit der Lösung vorbereitet, in Brombenzol über.

Statt des Kupferbromürs kann nach GATTERMANN¹ auch fein verteiltes Kupfer als Überträger dienen, auch hierüber siehe das Nähere im Kapitel „Chlorieren“.

Zur Überführung organischer Jodide in Bromide ist das **Kupferbromid** sehr wegen seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol verwendbar. Mischt man seine Lösung mit Jodallyl z. B., so entsteht nach der Gleichung



ein Niederschlag des unlöslichen Kupferjodürs.

Das, wie die Gleichung zeigt, frei werdende Brom kann allerdings bei solchen Umsetzungen störend wirken; nach BERTHELOT² würde vielleicht ein Zusatz von fein verteiltem Kupfer diesen Übelstand beheben.

Mit Bromkalium und Bromsilber lassen sich auch derartige Umsetzungen erzwingen, meist sind sie aber nicht glatt, und die Ausbeuten sehr schlecht.

CIAMICIAN und SILBER³ ließen eine 5%ige Lösung von **unterbromigsaurem Kalium** auf Pyrrol wirken und erhielten dadurch hauptsächlich Bibrommaleinimid.

Chlorieren.

Man führt in organische Verbindungen Chlor hauptsächlich durch direkte Einwirkung von **Chlorgas** (Salzsäure) und durch **Phosphorpentachlorid** ein. Seltener zur Verwendung gelangen etwa Acetylchlorid, Antimonpentachlorid, Chlorkalk (unterchlorige Säure), Chlorschwefel, Kupferchlorür, Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid, Quecksilberchlorid, Sulfurylchlorid, Sulfuryloxychlorid, Thionylchlorid.

¹ B. 23, 1218. — ² Ann. 100 124 — ³ B. 17, 1745.

Chlorgas wird entwickelt durch Übergießen eines Gemisches aus 5 Teilen Kochsalz und 5 Teilen Braunstein mit einer kalten Mischung von 12 Teilen konzentrierter Schwefelsäure mit 6 Teilen Wasser und nachheriges gelindes Erwärmen. Das Verfahren liefert einen gleichmäßigen, fast trockenen Chlorstrom. Neuerdings empfiehlt KLASON,¹ das Gas aus Braunstein und Salzsäure in einem von ihm beschriebenen thönernen Apparate zu entwickeln.

Auf die Benutzung des Chlorkalks als Chlorquelle für Laboratorien hat wohl zuerst ernstlich KÄMMERER hingewiesen.² Als dann WINKLER³ im Jahre 1887 mitteilte, daß sich der Prozeß der Zersetzung des Chlorkalks durch Salzsäure, wenn man den Chlorkalk mit Gips formt, im KIPPSchen Apparate ausführen lasse, fand die Methode viele Anhänger. Nach KLASON¹ hat man das Formen gar nicht nötig, sondern kann ihn als Pulver verwenden. Trotzdem ist die Bereitungsweise von vielen bereits wieder verlassen, weil ihr bei längere Zeit fortgesetzter Benutzung des Apparates mancherlei Übelstände anhaften.

Nachdem nunmehr die Badische Anilin- und Sodafabrik⁴ flüssiges Chlor in den Handel bringt, werden größere Laboratorien zu dem Gebrauche dieses übergehen können.

Da das Gas Korke und Kautschuk stark angreift, sind diese, wenn möglich, mit Vaseline zu überziehen. Werden Gummistopfen mit diesem Mittel eingerieben, so widerstehen sie seiner Einwirkung sehr lange und behalten sogar ihre Weichheit (KLASON).⁵

¹ B. 23. 330. — ² B. 9. 1548. — ³ B. 20. 184.

⁴ D. R. P. 50329 und Ann. 259. 100.

⁵ Nebenbei sei hinsichtlich des Verhaltens von Kautschuk erwähnt, daß nach BUNGE (B. 23. R. 113.) Gummistopfen beträchtliche Mengen von Kohlenwasserstoffen absorbieren, und zweitens sei bemerkt, daß das Festhaften der vulkanisierten Gummischläuche an messingenen Schlauchhähnen nach längerer ununterbrochener Berührung, so daß sie ohne Zerreißen nicht mehr abgenommen werden können, nach LEVOIR seinen Grund in der Bildung von kristallisiertem Schwefelkupfer hat. Vorheriges Einreiben mit rüner Seife (nicht mit Fetten) verhindert aber dessen Bildung und damit diesen Übelstand.

Will man Chlor auf Flüssigkeiten wirken lassen, kann man es direkt in diese einleiten. Um eine heftige Einwirkung zu mildern, verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser oder anderen entsprechenden Verdünnungsmitteln (Chloroform, Eisessig etc.) Soll dies jedoch vermieden werden, so verdünnt man das Chlor,¹ indem man durch dessen Entwicklungsgefäß zugleich einen Luft- oder Kohlensäurestrom treibt, resp. einen solchen durch den passend hergerichteten Apparat ansaugt.

Die Menge des von der Flüssigkeit aufgenommenen Chlors erfährt man durch direkte Wagung und kontrolliert auf die Art, falls durch direktes Chlorieren mehrere Chloratome in die Verbindung eintreten können, ob bereits eine genügende Menge eingeleitet ist.

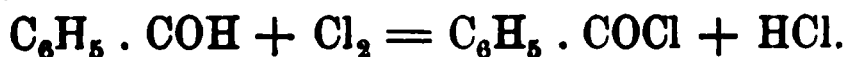
Will man nur eine ganz bestimmte genau berechnete Quantität von Chlor einführen, so entwickelt man es aus abgewogenen Mengen von Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat und Salzsäure, und leitet schließlich Kohlensäure durch den Apparat.

Bei Körpern der aromatischen Reihe ist die Temperatur von großem Einfluß darauf, an welchen Stellen die Chloratome eintreten. So fand VARNHOLT,² daß wenn man Phenol bei so niedriger Temperatur, daß eben das Erstarren vermieden wird, mit Chlor behandelt, sich bis 43 % Orthochlorphenol bilden, während bei gewöhnlicher Temperatur viel weniger von diesem neben dem gleichzeitig entstehenden Parachlorphenol entsteht. Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe gilt die von BEILSTEIN und GEITNER³ aufgestellte Regel, daß bei Gegenwart von Chlorüberträgern (siehe weiterhin) das Chlor in die Phenylgruppe tritt, wenn man in der Kälte arbeitet; chloirt man dagegen bei Siedetemperatur, so geht es in die Seitenkette. Ganz besonders leicht scheint es in die Seitenkette zu gehen, wenn diese eine Aldehydgruppe ist, und auf die Aldehydsäurechlorid zu liefern. So ist Benzoylchlorid zuerst

¹ *Ann.* 246. 98. — ² *J. pr. Ch.* 144. 22.

³ *Ann.* 139. 332.

if diese Weise dargestellt worden. LIEBIG und WÖHLER¹ hielten es, als sie in bis zum Sieden erhitzten Benzaldehyd Chlorgas so lange einleiteten, als sich Salzsäure entwickelte, und das Produkt hernach rektifizierten



Jetzt scheint es technisch wieder nach diesem Verfahren gewonnen zu werden.

Die Einwirkung des Chlors in direktem Sonnenlicht ist stets lebhafter, als im zerstreuten Tageslicht. So wirkt es auf Chloroform, welches dabei in Tetrachlorkohlenstoff übergeht, nur unter dieser Bedingung.

Sind feste Körper zu chlorieren, so löst man sie in Wasser, Eisessig, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol, Äther, und verfährt mit den Lösungen wie mit Flüssigkeiten. Als Zeichen, daß ein Körper nicht mehr im stande ist Chlor aufzunehmen, betrachtet man die von freiem Chlor herrührende grünliche Färbung der Flüssigkeit. Solchen Überschufs kann man z. B. durch Zugabe von etwas schwefliger Säure, resp. durch Erwärmen oder durch einen lebhaften Luftstrom entfernen, und erkennt man in letzterem Falle die vollständige Entfernung am Nichtmehreintritt der Jodkaliumstärkereaktion.²

Auch Schütteln mit Quecksilber nimmt ihn fort; dann muß man aber beachten, daß, wenn derartige Lösungen mit Äther ausgeschüttelt werden, in diesen Chlorquecksilber mit übergeht.

Bei gelösten Körpern ist natürlich ebenfalls die Temperatur, bei welcher chloriert wird, und das angewandte Verdünnungsmittel, ganz abgesehen von der Stellungsisomerie, oft von großer Wichtigkeit. So liefs sich Acetparatoluid nur mit äußerst schlechter Ausbeute chlorieren, solange man die Einführung des Halogen bei 0° in eisessigsaurer Lösung — andere Lösungsmittel erwiesen sich als noch ungünstiger — vornahm. Durch Abspaltung der Acetylgruppe kam man dann zum

¹ Ann. 3. 262. — ² B. 22. 2525.

Metachlorparatoluidin¹ Dagegen gewann ERDMANN² den Körper mit Leichtigkeit, als er 100 g p-Acettoluid in 100 ccm Eisessig heiß löste und nun Chlor, das rasch absorbiert wird, durchleitete, wobei das Material ohne äußere Erwärmung sich im Sieden erhielt. 1 kg technischem Paratoluidin wurden so 400 g in halb 7 Graden siedendes m-Chlor-p-toluidin gewonnen. Zu diesem ERDMANNschen Verfahren bemerkt jetzt LELLMANN,³ daß es infolge der hohen Temperatur, der es sich vollzieht, kein genügend reines Produkt gäbe, und daß man die Ausbeute auf 40–42%, die nach E. erhaltenen 38% bringen könne, wenn man 50 g p-Acettoluid in 400 g Eisessig löst und das Chlor mit 2 Volumen Kohlensäure verdünnt, in die abgekühlte Flüssigkeit leitet.

Sehr selten wird man als Lösungsmittel Schwefelsäure verwenden. So soll man beispielsweise Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure von 50–60% Anhydridgehalt bei 60° erwärmen und unter Zusatz von etwas Jod Chlor einleiten, wobei die Temperatur allmählich auf 180–200° gesteigert wird. Das Verfahren liefert Tetrachlorphtalsäure (und man kann nach demselben auch Tetraiod- und Tetrajodphtalsäure gewinnen).

HAFNER⁴ hat basische Körper wie Anilin, Toluol bei Gegenwart von viel Schwefelsäure, die er in verschiedenen Stärkegraden verwendete, zu chlorieren gesucht, aber einen Erfolg nicht erzielt. Dagegen konnten CLAUS und PHILLIPSON⁵ zum Dichlornaphtylamin, als β -Naphtylaminsulfat in dem 50fachen Gewicht 80% Schwefelsäure suspendierten, und in das mit Eis gekühlte Gemisch die auf 2 Mol. Chlor berechnete Menge des Gases einleiteten. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser fiel das Chlorierungsprodukt aus, welches durch Waschen mit Ammoniakwasser entsäuert und dann aus Alkohol umkrystallisiert oder mit Wasserdampf übergetrieben wurde.

¹ Ann. 168. 196. ² B. 24. 2767. — ³ B. 24. 4111.

⁴ D. R. P. 50177 — ⁵ B. 22. 2525. — J. pr. Ch. 151.

Unzersetzt schmelzbare Körper werden auch geschmolzen, und durch diese Flüssigkeit wird dann Chlor geleitet. Paranitrotoluol¹ z. B., welches im Ölbade auf 100° erhitzt ist, wird zu seiner Chlorierung unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 160° so lange mit trockenem Chlorgas behandelt, bis die berechnete Annahme erfolgt ist. Die Reaktionsmasse wird nacheinander mit Wasser, verdünnter Sodalösung und wiederum mit Wasser ausgewaschen und zum Schluß aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet sich so Paranitrobenzylidenchlorid, doch scheint die Darstellung der Verbindung auf diesem Wege mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft zu sein. So vermochten ZIMMERMANN und MÜLLER² es so durchaus nicht zu erhalten, kamen aber zu ihr durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Paranitrobenzaldehyd.

Um das Chlor auf möglichst große Oberflächen wirken zu lassen, wird man etwa wie CLOËZ³ verfahren. Er löste Citronensäure in ihrem anderthalbfachen Gewicht Wasser, ließ diese Lösung auf Bimssteinstücke tröpfeln, indem zugleich von unten ihr ein Chlorstrom entgegengeleitet wurde, und erhielt so Pentachloraceton.

Will man eine möglichst durchgreifende Wirkung auf unzersetzt flüchtige Körper erzielen, so wird man das Chlor auf die Substanzen im Gaszustande wirken lassen, indem man es an die Oberfläche des in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben siedenden Körpers leitet. Oder man leitet die Dämpfe der zu chlorierenden Verbindung, mit Chlorgas gemischt durch ein glühendes Rohr,⁴ in dessen Inneres man vorher in demselben Gase ausgeglühte Kerkohle giebt. Nach dieser Methode erhält man z. B. die Leichtigkeit aus Kohlenoxydgas und Chlor das Sosgengas COCl_2 , welches man am besten durch Benzol, indem es außerordentlich löslich ist, absorbiert.

Kann sich beim Chlorieren einer Flüssigkeit das in Verührung mit Luft selbstentzündliche Monochloracetylen

¹ *D. R.-P.* 24. 152 — ² *B.* 18. 997. — ³ *B. Par.* 39. 636.

⁴ *B. Par.* 27. 113.

entwickeln, wodurch Explosion und Zertrümmerung der Apparate einzutreten pflegt, so muß während der Reaktion ein starker indifferenten Gasstrom durch die Gefäße geleitet werden.

Chlor in statu nascendi auf Verbindungen wirken zu lassen, ist schon lange im Gebrauch. So giebt KOLBE im Jahre 1843 an, daß man das Thiophosgen CSCl_2 , am vorteilhaftesten erhält, wenn man Schwefelkohlenstoff mit Braunstein und Salzsäure in einem verschlossenen Gefäß längere Zeit unter Umschütteln stehen läßt, eine Methode, die übrigens heute niemand für die Darstellung dieses Körpers mehr anwenden wird.²

CLAUS³ hat 10 g Dichlor- α -naphtochinon mit 10 g Braunstein (etwa 90 % MnO_2 enthaltend) und 40 cc reiner Salzsäure (spez. Gew. 1,2) in geschlossenen Röhren zehn Stunden auf 230° erhitzt und Dichlor- α -naphtchlorochinon $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$ erhalten.

Jetzt arbeitet man gewöhnlich so, daß man die chlorierende Substanz in Salzsäure löst oder aufschwemmt und Kaliumbichromat, Kaliumchlorat resp. Chlorkalium (siehe dort) zugiebt. HOFMANN⁴ führte auf diese Art Phenol in Chloranil über. Er empfiehlt solche Reaktionen in Schalen vorzunehmen, weil die Heftigkeit der Einwirkung sich bis zu Explosionen steigern kann.

FISCHER verfuhr beim Naphtalin folgendermaßen: Er mischte es, ähnlich wie DEPOUILLY,⁵ mit der für gewisse Grade seiner Chlorierung berechneten Menge Kaliumchlorat innig in einer Reibschale (Vorsicht!). Das Gemenge benetzte er mit so viel Wasser, daß sich kleine Kugeln daraus ballen ließen,⁶ die er einzeln in konzentrierte Salzsäure brachte, wobei nur sehr wenig Chlorgas entwich. Wandte er das Anderthalbfache der für vier Atome Chlor im Naphtalinmolekül berechneten Menge Kaliumchlorat an, so erhielt er hauptsächlich Naphtalintetrachlorid.

¹ Ann. 45. 44. — ² Ann. 167. 195. — ³ B. 19. 1142

⁴ Ann. 52. 58. — ⁵ B. Par 1865. 4. 10. — ⁶ B. 11. 735.

Wegen der geringen Löslichkeit des Chlors in Wasser wird das Chlorwasser selten als Chlorierungsmittel verwendet. Vielleicht mit Unrecht. WITT¹ giebt an, daß es, wie anzunehmen, viel weniger energisch wirkt als das gasförmige Element. KÖRNER vermochte z. B. Nitroanilin (1,4) mit gasförmigem Chlor wegen zu starker Verharzung nicht zu chloren. Dagegen erhielt jener ganz glatt und ohne Schmierbildung den zweifach gechlorten Körper, als er das Nitroanilin in einem großen Überschuss von Salzsäure löste, stark abkühlte und ziemlich rasch so lange Chlorwasser zusetzte, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor roch und einen citronengelben Niederschlag abschied. Jede Erwärmung war vermieden worden, da diese auch hier zur Verharzung führt.

Während nach GAY LUSSAC² das Maximum der Absorption des Wassers für Chlor bei 8° liegt, bei welcher Temperatur es drei Volumina desselben absorbiert, erhält man, wenn man bei 0° einen raschen Chlorstrom durch Wasser gehen läßt, bekanntlich Krystalle von der Formel $\text{Cl} + 5 \text{H}_2\text{O}$, die für Arbeiten bei niedriger Temperatur sehr geeignet sein werden.

Sie werden besonders in den Fällen verwendbar sein, in welchen es wünschenswert erscheint, daß während der Reaktion fortwährend ein Chlorüberschuss vorhanden ist. Nach STENHOUSE und GROVES³ läßt sich Tetrachlorbetorcinol $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ nur unter dieser Bedingung erhalten. Sie leiteten deshalb einen Chlorstrom durch Wasser, dem der vierte Teil Eis zugesetzt war, und gaben eine erkaltete Lösung von Betorcinol zur Chlorhydratmischung, die im geringen Überschuss bleiben muß. Nach 12 bis 20 Stunden hatte sich farbloses Tetrachlorbetorcinol in krystallisiertem Zustande abgesetzt. Ähnlich verfuhr auch DITTE.⁴

Mit in Chloroform gelöstem Chlor — dieses löst bei 0° 28% bei 10° 25% desselben — arbeitete GRIMAU⁵ und führte mit seiner Hülfe im Einschlußrohr Benzol

¹ B. 8. 143. — ² WÜRTZ, *Dict. de chim.* 1. 858.

³ *Ann.* 203. 291. — ⁴ *Cr.* 95. 1283. — ⁵ B. 5. 222.

in Benzolhexachlorid, Naphtalin in sein Tetrachlorid $C_{10}H_6Cl_4$ über.

Mit verdünntem Königswasser kann man wohl auch Chlor in organische Körper einführen, zugleich pflegt aber auch Stickstoff mit einzutreten, so daß Derivate von sehr komplizierter Zusammensetzung entstehen.

Eine sehr verwendbare Methode, die in manchen Fällen die einzig zum Ziele führende ist, ist die **Addition von Chlor oder Chlorwasserstoffsäure** an ungesättigte Verbindungen. Gasförmige ungesättigte Körper verbinden sich direkt mit ihm. So lieferten zwei Gase nämlich Chlor und Äthylen im Jahre 1795 DEIMANN und TROSTWYK das „Öl der holländischen Chemiker“, das Äthylenchlorid. Zum Zweck der Addition löst man ungesättigte Verbindungen in Wasser, Eisessig, Äther etc. und giebt im gleichen Mittel gelöstes Chlor oder gelöste Chlorwasserstoffsäure zu.

Ob man genügend Chlor zur Lösung des ungesättigten Körpers gegeben hat, kann man fast stets daran erkennen, daß sie nicht oder kaum mehr im stande ist, verdünntes Bromwasser zu entfärben.

Die β -substituierten Säuren der aliphatischen Reihe, welche also das substituierende Chloratom nicht an demselben Kohlenstoffatom tragen, an welchem die Karboxylgruppe sich befindet, können z. B. nur durch Addition von Salzsäure an die entsprechende ungesättigte Säure erhalten werden. Man kommt also zur β -Chlorpropionsäure $CH_2Cl.CH_2.COOH$, durch Vereinigung der Akrylsäure mit Salzsäure¹



Durch Addition von Salzsäure liefern auch Terpene chlorhaltige Produkte; so teilte DEVILLE² bereits im Jahre 1843 mit, daß Terpen mit Salzsäure zur Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$ zusammentrete, und WALLACH³ giebt neuerdings an, daß eine Lösung von Limonen in Eisessig momentan Chlorwasserstoffsäure (ebenso Brom- und

¹ Ann. 163. 96. — ² Ann. 71. 348. — ³ Ann. 236 9.

(Schwefelwasserstoffsäure) addiert und den Körper $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ abscheidet.

Auch noch in anderer Weise dient die **Salzsäure** zur Gewinnung chlorhaltiger Körper.

Läßt man sie auf Alkohole wirken, so geht die Umsetzung so vor sich, daß ein gechlorter Kohlenwasserstoff und Wasser entstehen $CH_3OH + HCl = CH_3Cl + H_2O$.

Nach GEUTHER¹ erhält man Chloräthyl am besten durch langsames Erhitzen im Wasserbade von Alkohol, in welchen vorher salzsaures Gas² geleitet worden war, Waschen des gasförmig entweichenden Chloräthyls durch viel, etwa 20ⁿ warmes Wasser, und Trocknen desselben durch Chlorcalcium. Die beste Ausbeute giebt ein mit 2 Teilen Wasser verdünnter und mit Chlorwasserstoff nahezu gesättigter gewöhnlicher Alkohol.

Der Wasserzusatz zu den Alkoholen ist deshalb nötig, weil diese an und für sich nicht genügend Salzsäure zu lösen vermögen. So teilt MALBOT³ mit, daß wenn man 1 l Amylalkohol mit salzsaurem Gas sättigt,

¹ Z. Ch. 1871. 147.

² Salzsaures Gas entwickelt man entweder so, daß man nach H. MANN (B. 1. 272) einen Kolben bis zu einem Drittel seines Volumens mit roher Salzsäure füllt und dann durch einen Tropftrichter konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,848 zufließen läßt. Die nach anfänglicher Neigung zum Zurücksteigen (!) mehr regelmäßige Salzsäureentwicklung hört erst auf, wenn die Schwefelsäure das spezifische Gewicht 1,566 erreicht hat. Sie enthält dann nur 0,32% Salzsäure. Oder man bringt in einen sehr geräumigen Kolben grobe Salmiakstücke und läßt konzentrierte Schwefelsäure hinzutropfen — Nach BULTZ (Zeitschr. physik. Chem. 2 965) soll man allerdings derartige Gasentwicklungen im Kierschen Apparate ausführen, indem er unter Darlegung der Gründe nachweist, daß alle anderen bisher für den Zweck vorgeschlagenen Apparate diesem bei weitem nachstehen; doch ist dessen Verwendung für die Reaktion zwischen Salmiak und Schwefelsäure insofern nicht ungefährlich, als das in der Schwefelsäure gelöst bleibende salzsaure Gas beim etwaigen Umschütteln sich plötzlich entwickelt, daß die konzentrierte Säure aus der oberen Öffnung des Apparates hoch hinaus und weit umhergeschleudert wird.

³ B. Par. 3. 1. 604.

dessen Volum sich auf 1,7 l erhöht. Trotzdem genügt die HCl-Menge nicht zur völligen Überführung in Amylchlorid, und man muß noch das halbe Volum des Alkohols an höchst konzentrierter Salzsäure zufügen. Durch Erhitzen dieses Gemisches auf 120—130° erhält man dann bei 97° siedendes, vom Alkohol freies Amylchlorid; steigert man die Temperatur auf 150°, so bilden sich Nebenprodukte.

Von GROVES¹ rührt der Zusatz von Zinkchlorid (siehe auch den Abschnitt „Kondensation“) bei dieser Reaktion her. Man verwendet nach ihm 1 Teil geschmolzenes Chlorzink auf 1,5—2 Teile Alkohol und leitet in das siedende Gemisch unter Verwendung eines Rückflußkühlers Salzsäure ein. Anfangs wird das Gas absorbiert, bald aber entweicht ebensoschnell als das Einleiten desselben erfolgt, ein Gasstrom von Äthylchlorür z. B. aus dem Kühler. Auch KRÜGER² empfiehlt die Methode, der nach SCHORLEMMER³ nur der Übelstand anhaftet, daß, wenn es sich um hoch molekulare primäre Alkohole handelt, das Chlorzink zur Abspaltung von H₂O aus ihrem Molekül Veranlassung giebt, wobei sich dann andererseits ein Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe bilden muß, welcher sogleich mit der Salzsäure zu einem sekundären Chlorid zusammentritt.

Auch in anderen Körperklassen können auf diese Art Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt werden; so liefert Glykolsäure Monochloressigsäure, und WERIGO und MELIKOFF⁴ erhielten, als sie Glycerinsäure $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ längere Zeit mit einem großen Überschuß bei 0° gesättigter Salzsäure im Einschlußrohr erhitzen, ein Chlormilchsäure und Dichlorpropionsäure.

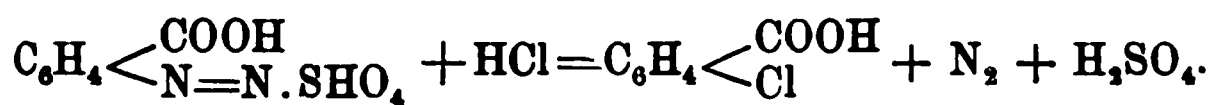
Von ganz besonderer Wichtigkeit ist es, daß die Haloidsäuren auf die schwefelsauren Diazoverbindungen so einwirken, daß halogenisierte Körper erhalten werden.

Die Umsetzung der schwefelsauren Diazobenzoensäure z. B. — die man leicht aus der salpetersauren gewinnt

¹ Ann. 174. 372. — ² J. pr. Ch. 122. 195. — ³ B. 7. 179.

⁴ B. 12. 178.

indem man dieselbe, wie alle diese Verbindungen, in möglichst wenig kalter, verdünnter Schwefelsäure (gleiche Teile englische Schwefelsäure und Wasser) löst und die Lösung dann aufeinanderfolgend mit starkem Alkohol und Äther versetzt, wodurch sie alsbald in Krystallen abgeschieden wird — setzt sich nach folgender Gleichung um



Auf 1 Teil Diazosäure verwendet man, wie GRIESS¹ angiebt, 3—5 Teile Haloidsäure. Nach beendigter Reaktion, die sich durch Kochen vollzieht, erhält man z. B. einen weißen Krystallbrei von sofort nahezu ganz reiner Chlorbenzoesäure.

Nach BAEYER resp. ZINCKE lassen sich bekanntlich primäre aromatische Hydrazine durch Oxydation leicht in die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe überführen. Führt man die Reaktion aber z. B. statt mit freiem Phenylhydrazin mit dessen salzsaurem Salz aus, so erhält man in fast theoretischer Ausbeute Chlorbenzol. Und zwar verfahren GATTERMANN und HÖLZLE² dazu folgender Art:

In einem Kolben von 1,5 l Inhalt, welcher mit Tropftrichter und Kühler versehen ist, wird eine Lösung von 100 g Kupfersulfat in 100 ccm Wasser bis zum beginnenden Sieden erhitzt, und dann eine heiße Lösung von 10 g Phenylhydrazin in 25 ccm konzentrierter Salzsäure (40%) und 100 ccm Wasser hinzufließen gelassen. Unter äufsert lebhafter Stickstoffentwicklung und Abscheidung von metallischem Kupfer destilliert mit den Wasserdämpfen ein bei der Rektifikation bei 132° siedendes Öl Chlorbenzol über. Ausbeute 86,4% der Theorie.

Nach WALLACH und KÖLLIKER³ ist, wenn man 10 Teile reines salzsaures Amidoazobenzol mit 100 Teilen Salzsäure (1,12 spez. Gewicht) am aufsteigenden Kühler kocht, nach wenigen Stunden alles Amidoazobenzol zer-

¹ B. 18. 960. — ² B. 25. 1075. — ³ B. 17. 396.

legt. Leitet man jetzt einen Dampfstrom durch das Reaktionsprodukt, so geht mit diesem etwas Trichlorhydrochinon über. Ausbeute sehr gering.

Nach LOSANITSCH¹ kann man die Amidogruppe der aromatischen Amine unter Umgehung der Diazotierung durch Halogene ersetzen, indem man ein Gemisch von Halogenwasserstoff und Salpetersäure auf sie wirken läßt. Die Methode scheint nach den mitgeteilten Resultaten nicht sehr empfehlenswert.

Man kann auch von bromierten und jodierten Körpern zu gechlorten in der Art kommen, daß man sie in Lösung mit Chlorsilber längere Zeit unter häufigem Schütteln behandelt. Unter Bildung von Brom- resp. Jodsilber tritt dann Chlor an die Stelle dieser Halogene. Digeriert man nach CONRAD und ECKHARDT² z. B. die heiße wässrige Lösung von Oxychinaldinjodmethylat mit der nötigen Menge frisch gefällten Chlorsilbers und engt die abfiltrierte jodfreie Flüssigkeit etwas ein, so erhält man gut ausgebildete Krystalle von Oxychinaldinchlormethylat.

Auch gasförmiges Chlor vermag natürlich die anderen Halogene auszutreiben, so gelangte WEITZ³ zum Tetrachlorthiophen, indem er durch Dibromthiophen bis zur vollständigen Austreibung des Broms einen starken Chlorstrom leitete, wobei mit Eiswasser gekühlt ward, und das Reaktionsprodukt hernach längere Zeit mit alkoholischem Kali kochte, um Additionsprodukte zu zerstören. Schließlich lieferte die fraktionierte Destillation reines C_4Cl_4S .

Statt auf freie Säuren ist es manchmal vorteilhafter, das gasförmige Chlor auf deren Silbersalze, die man in Äther⁴ oder Chloroform aufschwemmt, wirken zu lassen. Man kommt dann ebenfalls zu den gechlorten Säuren. Läßt man es mit den trockenen Salzen in Reaktion treten, so entstehen, wie vorauszusehen, komplizierter Produkte; so liefert nach KRUTWIG⁵ Silberacetat hierbei

¹ B. 18. 39. — ² B. 22. 74. — ³ B. 17. 795.

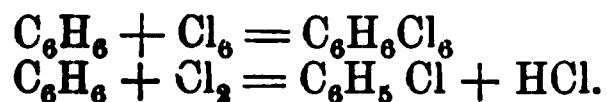
⁴ J. pr. Ch. 140. 111 — ⁵ B. 15. 1340

Chloracetylchlorid, und nach NEF¹ geht Chloranilsäure in Form ihres Silbersalzes durch Chlor bei Ausschluss von Wasser in Tetrachlortetraketohexamethylen über.

Manchmal wirkt auch das Chlor — und ebenso das Brom — nur auf die salzartige Verbindung eines Körpers, nicht auf ihn selbst. So kann man Chlornitromethan $\text{CH}_3(\text{NO}_2)\text{Cl}$ nur durch Einwirkung von Chlor auf Nitromethannatrium oder -kalium² erhalten. (Siehe Seite 148).

Sollte man in die Lage kommen Chlor in berechneter Menge im Einschlußrohr entwickeln zu wollen,³ so verfährt man nach BEILSTEIN so: Man gießt in die Röhre etwa 25 cm rauchende Salzsäure, über welche man einen Bausch aus Glaswolle schiebt; dann bringt man die zu chlorierende Substanz und zuletzt die berechnete Menge von Kaliumbichromat hinein. Nach dem Zerschmelzen erhitzt man alsdann das Rohr behufs Chlorentwicklung.

Während Chlor auf die gesättigten Körper der aliphatischen Reihe nur substituierend wirken kann und leicht in diesem Sinne reagiert, verläuft seine Einwirkung wegen der doppelten Bindungen in den aromatischen Körpern auf diese mehr im Sinne einer Addition, und so erhält man beim Einleiten von Chlor in Benzol hauptsächlich Benzolhexachlorid. Man erkennt das schon äußerlich daran, daß keine Salzsäure entweicht, deren Auftreten doch mit jeder Chlorsubstitution verbunden sein muß:



MÜLLER⁴ fand nun, als er jodierte Verbindungen der aromatischen Reihe herstellen wollte und diese zu dem Zweck mit Chlorjod behandelte, daß zwar sehr heftige Einwirkung statthatte, aber nur gechlorte Produkte entstanden. Dies veranlaßte ihn das Mittel auch beim Benzol zu versuchen, und wirklich veranlaßte die Zugabe von ein wenig Jod zu diesem nach dem Einleiten von

¹ B. 25. 842. — ² B. 8. 608. — ³ Ann. 179. 287.
⁴ Z. Ch. 1862. 100.

Chlor eine regelmäßige Salzsäuregasentwicklung. Hervorgehoben wird die Wirkung durch das sich bildende Chlorjod, welches nach der Gleichung



unter Jodwasserstoffbildung einwirkt. Dieser geht aber mit dem vorhandenen Chlor nach der Gleichung



immer wieder in Chlorjod über.

Ein so ausgezeichnetes Mittel das Jod für Chlorübertragungen ist, so hat es doch den Nachteil, daß sich in seiner Gegenwart immer ein wenig jodierte Verbindungen bilden.

Schon früher hatte WÖHLER auf die chlorierende Eigenschaft des Antimonchlorids aufmerksam gemacht, und hatte HOFMANN¹ Tetrachlorkohlenstoff aus Chloroform im zerstreuten Tageslicht so erhalten, daß er dieses dem Chloroform zusetzte und hierauf Chlor durchleitete. Für aromatische Verbindungen scheint es zu jener Zeit nicht verwendet worden zu sein.

Als sich dann bei Versuchen Molybdänpentachlorid aus Benzol umzukrystallisieren, zeigte, daß es dieses in der Wärme unter Entwicklung von Strömen von Chlorwasserstoff zersetzte, vermutete LOTHAR MEYER² in ihm einen Ersatz für das Jod als **Chlorüberträger**. Versuche ARONHEIMS bestätigten diese Annahme.

Nach ihm absorbieren 500 g Benzol, mit etwa 1% ihres Gewichtes Molybdänpentachlorid versetzt, beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler einen kräftigen Chlorstrom so begierig, daß lange Zeit nur Spuren von Chlor dem in Strömen entweichenden Chlorwasserstoffgase beigemischt sind.

Auch Schwefelkohlenstoff³ wird bei Gegenwart dieses Überträgers sehr stark von Chlor angegriffen.

Die schwierige Herstellung des Molybdänpentachlorids legte es nahe, nach Metallchloriden zu suchen, welche so wirksam wie MoCl_5 aber leicht zugänglich sind.

¹ Ann. 115. 266. — ² B. 8. 1400 — ³ B. 9. 1788

⁴ Ann. 169. 344

Die Untersuchungen PAGES¹ ergaben, daß, abgesehen von Mo Cl_5 und Sb Cl_5 , noch Mo Cl_3 , Fe Cl_3 , Al Cl_3 , Cl und TlCl_3 als wirksame Chlorüberträger in Betracht kommen.

Namentlich **Eisenchlorid** und die Chloride des Thalliums sind empfehlenswert. Mit ihnen geht die Chlorierung sehr rasch und regelmäßig vor sich. Chlorthallium bietet aber den weiteren Vorzug, sich von dem Reaktionsprodukt leicht trennen zu lassen, während Eisenchlorid infolge von Nebenzersetzungen oft erhebliche Rückstände liefert.

In 75 g Nitrobenzol, welches von Chlor allein nicht angegriffen wird, wurden 9,56 g wasserfreies Eisenchlorid eingetragen und bei 100° ein langsamer Chlorstrom durchgeleitet; die erreichte Gewichtszunahme betrug 82,57 g: es hatte sich hauptsächlich Tetrachlornitrobenzol gebildet; wurde das Einleiten bei noch höherer Temperatur fortgesetzt, so ging es in Perchlorbenzol C_6Cl_6 über. Nach dem Auswaschen mit Wasser ward aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert.

Im allgemeinen wird ein Zusatz von 2% trockenem Eisenchlorid genügen.

BEILSTEIN und KURBATOW² arbeiten mit **Antimontrichlorid** folgendermaßen: 20 g Nitrobenzol z. B. werden mit 40 g Sb Cl_3 erwärmt und durch das Gemisch ein rascher Chlorstrom geleitet. Sobald der Kolben 68 g an Gewicht zugenommen hat, wäscht man dessen Inhalt nacheinander mit Salzsäure, Wasser, Natronlauge und wieder mit Wasser. Bei der Destillation wird das von $230\text{--}245^\circ$ Übergehende für sich aufgefangen und stark abgekühlt, worauf sich Metachlornitrobenzol in Krystallen abscheidet.

Folgendes Verfahren wird im großen³ verwendet: Eine Mischung von 5 Tln. Phtalsäureanhydrid mit ca. 30 Tln. Antimonpentachlorid wird einige Stunden auf ca. 200° erwärmt. Unter fortwährendem Erhitzen leitet man durch die geschmolzene Masse 8 bis 12 Stunden

¹ Ann. 225. 199. — ² Ann. 182. 102. — ³ D. R.-P. 32564.

einen Chlorstrom, wodurch beinahe das ganze Quantum des in Arbeit genommenen Phtalsäureanhydrids in die vierfach gechlorte Verbindung umgewandelt wird. Durch Destillation entfernt man zunächst das Antimonpentachlorid (oft gemischt mit Antimontrichlorid), welches für eine neue Operation verwendet wird. Nachdem die Antimonverbindungen übergegangen sind, destilliert dann bei weiterem Erhitzen das Anhydrid der entstandenen Tetrachlorphtalsäure.

Statt der Chloride kann man auch die trockenen Metalle in Pulverform in die Flüssigkeiten eintragen, der Chlorstrom führt sie im Verlauf der Reaktion in die entsprechenden Metallchloride über.

Nach WILLGERODT¹ ist die Halogenübertragung der Elemente zum Teil eine Funktion ihrer Atomgewichte.

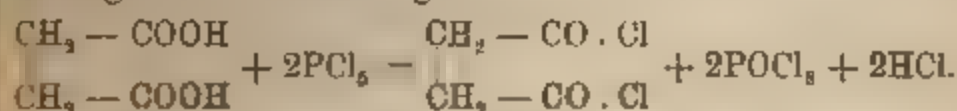
WILLGERODT und SALZMANN² chlorierten Parabromtoluol z. B. in Gegenwart **metallischen Eisens**. Bald nach Beginn der Chlorentwicklung tritt erhebliche Temperaturerhöhung ein, unter deren Einfluß das p-Bromtoluol schmilzt; schließlich wird es notwendig etwas zu kühlen. Ergiebt die Wägung eine genügende Chlorzunahme, so sistiert man den Prozeß. Das durch gelöste Eisenverbindungen braun gefärbte Chlorierungsprodukt schüttelt man zu seiner Reinigung mit verdünnter Natronlauge und wäscht es hernach mit Wasser. Bei der fraktionierten Destillation der entwässerten farblosen Flüssigkeit geht der größte Teil derselben zwischen 210—220° über und ist ein Gemisch der beiden nach der Theorie vorauszusehenden Monochlorparabromtoluole.

PETRICOU³ erwärmte 400 ccm Benzol nach Zugabe von 90 g granuliertem **Zinn** am Rückflusskühler unter Durchleiten eines Chlorstromes. Nach 36 Stunden hatte sich Dichlorbenzol, nach 86 Stunden Tetrachlorbenzol gebildet. Die Bequemlichkeit, mit der sich das Chlormetall an dem Reaktionsgemisch mit Wasser auswaschen läßt, wird wohl durch die Länge des Prozesses fast illusorisch.

¹ *J. pr. Ch.* 143. 391. — ² *J. pr. Ch.* 147. 465

³ *B. Par.* 3. 3. 189.

Das **Phosphorpentachlorid** ist ein allgemein für den Ersatz von Hydroxylgruppen durch Chlor verwendbares Agens. CAHOURS¹ hat zuerst es selbst genau und dann seine Einwirkung auf Zimmtsäure, Benzaldehyd u. s. w. untersucht, nachdem DUMAS und PELIGOT es einmal zur Gewinnung von Cetylchlorid aus Cetylalkohol schon 20 Jahre früher (1836) benutzt hatten. Namentlich wird es zur Überführung der Säuren in Säurechloride gebraucht. Der Vorgang vollzieht sich z. B. bei der Bernsteinsäure nach folgender Gleichung



Läßt man die Einwirkung auf Säureanhydride vor sich gehen, so braucht man nur die Hälfte des Pentachlorids



(Statt der Säuren kann man auch deren Alkalisalze mit dem Chlorid behandeln



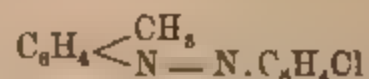
Dies kann von Interesse sein, wenn die freien Säuren schwer wasserfrei zu erhalten sind.)

Das Verfahren ist in allen diesen Fällen derart, daß man zur trockenen Säure allmählich das Phosphorpentachlorid zusetzt. Falls die Einwirkung sehr heftig, kühlt man, resp. kühlt man die Säure und das Chlorid schon bevor man sie zusammengiebt, möglichst stark ab. Als Apparate dienen Kolben oder Retorten, die mit Rückflußkühlern versehen sind.

PAGANINI² fand, daß die Einwirkung des Pentachlorids übrigens auch auf Oxyazokörper in charakteristischer Weise verläuft. Nach zweistündigem Erwärmen gleicher Moleküle p-Toluazophenol und PCl_5 z. B., auf dem Wasserbade resultierte eine orangerote Schmelze, die durch Behandeln mit Wasser von den überschüssigen Phosphorchloriden befreit wurde. Eine Trennung der beiden bei

¹ Cr. 22. 846 u. 25. 724. — ² B. 24. 365.

der Reaktion gebildeten Körper liefs sich so ausführen, daß siedender Alkohol dem chlorierten Körper p-Toluolazochlorbenzol

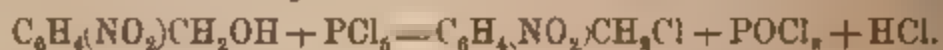


löste, während daraus Aceton umkrystallisierte Rückstand sich als p-Toluolazophenylphosphat $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ erwies.

Zur Mäßigung der Einwirkung übergießt man wohl auch das Phosphorpentachlorid mit etwa seinem fünffachen Gewicht Phosphoroxychlorid und chloriert mit diesem Gemisch, oder man bedient sich des Benzol, Chloroforms, Petroläthers als Verdünnungsmittel.

BAEYER¹ erwärmte 5 g Isatin mit 6–7 g Fünffachchlorphosphor und 8–10 g trockenem **Benzol** in einer mit Kühlrohr versehenen Kölbchen. Nach Beendigung der sehr lebhaften Einwirkung erstarrte das Ganze zu braunen Krystallen von Isatinchlorid $\text{C}_8\text{H}_4\text{ClNO}$. Ausbeute 4 g anstatt 5,5 g.

GEIGY und KÖNIGS² lösten Orthonitrobenzylalkohol in ähnlicher Weise wie es bei der Darstellung der Chloride der Chinaalkaloide geschieht, in 10 Teile trockenen **Chloroforms**, trugen dann allmählich unter Abkühlung die berechnete Menge Phosphorpentachlorid ein und zersetzten das gebildete Phosphoroxychlorid durch Zusatz von Wasser. Darauf wurde die Chloroformschicht abgehoben und nach dem Abdestillieren des Chloroform das Orthonitrobenzylchlorid erhalten.



BERKENHEIM³ übergoss etwas mehr als die theoretische Menge von Phosphorpentachlorid mit **Petroläther** und trug Menthol in kleinen Portionen unter sorgfältiger Einkühlung ein, indem er nach jedesmaliger Zugabe das Aufhören der Salzsäureentwicklung abwartete. Nach Entfernung des Petroläthers wurde das erhaltene Produkt destilliert, wobei aus 100 g Menthol 70 g einer bei 209–210° und 15 g einer bei 167–169° siedende

¹ B. 12. 456 — ² B. 18. 2402. — ³ B. 25. 686.

ktion erhalten wurden; erstere erwies sich als Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$, letztere als ein Menthyl $C_{10}H_{18}$, welches die Entstehung also der wasserentziehenden Einwirkung des Phosphor-pentachlorids auf Menthol $C_{10}H_{19}OH$ verdankt.

WALLACH¹ löste 45 g Fenchylalkohol in 80 g niedrig siedendem Petroläther und trug nach und nach 60 g Phosphor-pentachlorid in die Lösung ein. Es findet eine sehr lebhafte Reaktion statt, nach deren Beendigung die Flüssigkeit von den kleinen Mengen nicht verbrauchten Phosphors abgegossen, und durch Destillation aus dem Wasserbade im Vacuum von Petroläther und Phosphoroxychlorid möglichst befreit wird. Das Fenchylchlorid ist flüssig, und da es daher durch Krystallisation nicht zu reinigen ist, wurde gesucht es durch Destillation mit Wasserdampf von den anhängenden Phosphorverbindungen vollkommen zu befreien. In der That geht das Chlorid mit den Dämpfen über, und eine fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum liefert es schliesslich ganz rein.

PECHMANN² befeuchtete in einem Fraktionirkolben mit geschmolzener Vorlage 14 g rohe Cumalinsäure mit Phosphoroxychlorid und mischte portionsweise 22 g Phosphor-pentachlorid dazu, während gleichzeitig auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion wird das Phosphoroxychlorid aus dem Ölbade, der Rückstand im luftverdünnten Raume abdestilliert, und bei 80 mm Druck ging alles bei circa 180° über. Es gelang aber nicht, das so erhaltene Chlorid der Cumalinsäure völlig von Phosphorverbindungen zu befreien.

Hat man Phosphor-pentachlorid in einer der oben erwähnten Arten auf Säuren wirken lassen, so erhält man also ein Gemisch von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid.

Sollte man einen Überschuss von Pentachlorid angewendet haben, so giebt man ein wenig Phosphor zu;

¹ *Ann.* 263. 148. — ² *Ann.* 264. 282.

hierdurch bildet sich aus diesem Phosphortrichlorid, das als eine bei 74° siedende Flüssigkeit nunmehr leicht destilliert werden kann.

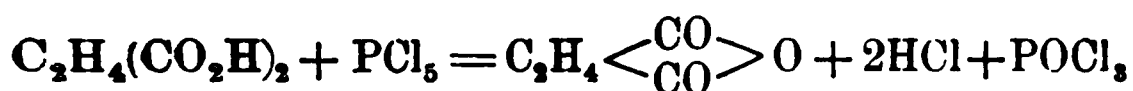
Das Gemisch von Säurechlorid und Oxychlorid trennt man, wenn beide unzersetzt flüchtig, durch fraktionierte Destillation, die man, wenn nötig, im luftverdünnten Raum ausführt.

KRAFFT und BÜRGER¹ teilen mit, daß, wenn man gleiche Moleküle der höheren Homologen der Essigsäure in fein geriebenem Zustande mit Phosphorpentachlorid zusammenbringt, die alsbald beginnende Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und zur Verjagung des Phosphoroxychlorids im luftverdünnten Raume, zuletzt unter nur circa 15 mm Druck bis gegen 150° erhitzt, das in der Retorte zurückbleibende genau soviel, als der Theorie nach von einem Säurechlorid $C_nH_{2n-1}-OCl$ sich bilden muß, wiegt. Sie stellten so Laurylchlorid $C_{12}H_{23}OCl$, Myristylchlorid $C_{14}H_{27}OCl$ u. s. w. dar, und die Produkte erwiesen sich unmittelbar als rein.

GRÄBE und BÜNGENER² erhielten bei der Darstellung des Chlorids der Phenylelessigsäure, welches sie durch Destillation reinigen wollten, nur 10% Ausbeute, obgleich die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors den Eindruck einer glatten Reaktion machte. Bei Wiederholung des Prozesses mischten sie gleiche Moleküle der Ausgangsmaterialien, sofort trat die Reaktion wiederum unter Erwärmen ein. Das erhaltene Produkt wurde aber so dann, um das Phosphoroxychlorid zu verjagen, nicht destilliert, sondern auf $110-120^{\circ}$ erwärmt und ein trockener Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis nichts mehr überging. Hierauf blieb das Chlorid in der Retorte in sehr guter Ausbeute kaum gefärbt zurück.

Derartigen Rückstand thut man gut, mit absolutem Aether aufzunehmen, um etwa mitgebildetes Säureanhydrid dessen Entstehung Phosphorpentachlorid ebenfalls veranlassen kann,

¹ B. 17. 1378. — ² B. 12. 1079.



lösen.

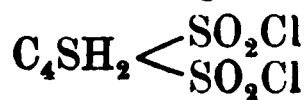
Eine ganz andere Art der Entfernung des Phosphorychlorids ist die, daß man das durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids erhaltene Reaktionsgemisch so lange mit trockenem Petroläther versetzt, als sich die Trübung noch vermehrt. Nach kräftigem Umschütteln, trennt sich das Phosphoroxychlorid und Petroläther¹ sich nur schwer mischen, setzt sich bei längerem Stehen dann das Säurechlorid am Boden ab.

Phosphorpentachlorid führt auch die Sulfosäuren in Chloride über, z. B.



Die Ausführung des Verfahrens ist die gleiche wie bei den Säuren mit Carboxylgruppen, nur finden sich hier manchmal Ausnahmen. So kann nach CLAUS und NYRIM² das Chlorid der α -Naphtol- β -sulfosäure nicht erhalten werden, sondern es bleibt, wenn man 1 Molekül des Natriumsalzes der Säure mit 1 Molekül Pentachlorid zur Reaktion bringt, ein Teil des sulfosauren Salzes unverändert, während ein anderer Teil in Dichlornaphtol übergeführt wird. Ganz ähnlich verhält sich die β -Naphtol-sulfosäure,³ dagegen kam ZIELSTORFF⁴ zum Chlorid der Diphenyldisulfosäure, indem er deren Kaliumsalz bei 180° trocknete und es hernach mit 2 Molekülen PCl_5 erwärmte. Nachdem das Reaktionsgemisch mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen war, lieferte Umkrystallisieren aus Chloroform den gesuchten Körper in reinem Zustande.

Auch aus Äther, Benzol, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff⁵ lassen sich solche Sulfochloride umkrystallisieren. So löste JÄKEL⁶ z. B. das Thiophendisulfochlorid



in Äther, aus dem es dann in Nadeln krystallisierte.

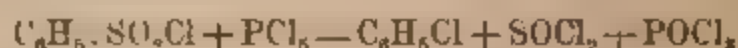
¹ B. 8. 301. — ² B. 18. 2926. — ³ B. 18. 3157.

⁴ Dissertation. Greifswald 1890. — ⁵ B. 24. R. 654.

⁶ B. 19. 189.

Sulfochloride sind nämlich, im Gegensatz zu den eigentlichen Säurechloriden, oft von sehr großer Beständigkeit auch gegenüber dem Wasser, so daß man manche von ihnen anhaltend mit diesem, oder besser mit schwachen Alkalien, kochen muß, um sie in die zugehörige Sulfosäure überzuführen.

BARBAGLIA und KEKULÉ¹ fanden, daß die Sulfochloride durch Phosphorpentachlorid bei 200° glatt in Chloride im Sinne der Gleichung

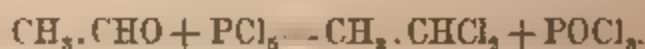


zerlegt werden. Von MICHAELIS² ist die Entstehung dieser Produkte in etwas anderer Weise gedeutet worden.

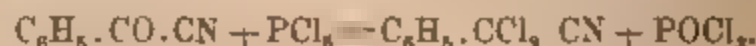
KÖNIGS und GEIGY³ sind auf die Art zu bis dahin unbekannten gechlorten Produkten gekommen, indem sie z. B. das Bariumsalz der Pyridinsulfosäure mit Phosphorpentachlorid auf 200° erhitzen. Die Reaktionsmasse wird in Eiswasser eingetragen und nach Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat konnten sie ein Di- und ein Trichlorpyridin isolieren.

Ähnlich verfuhr ERDMANN⁴ mit der Naphtylaminsulfosäure.

Phosphorpentachlorid ersetzt in Aldehyden und Ketonen den Sauerstoff durch Cl_2 ; so liefert Aldehyd Äthylendenchlorid



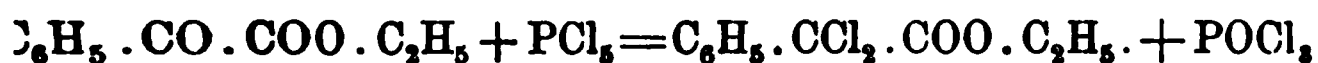
Es wirkt auch lebhaft auf Säurecyanide ein. Bei der Behandlung mit Benzoylcyanid entsteht nach CLAISEN ein gelb gefärbtes Reaktionsprodukt; wird dies auf Eiswasser gegossen, so scheidet sich ein schweres Öl ab, welches vom noch beigemengten Cyanid durch Waschen mit etwas Kalilauge befreit und durch Rektifizieren gereinigt wird. Es erweist sich als Phenyldichloracetoneitril



¹ B. 5. 876. — ² B. 5. 929. — ³ B. 17. 1832.

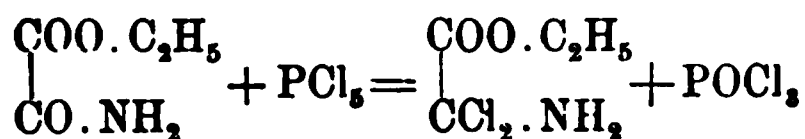
⁴ B. 20. 3185. — ⁵ B. 12. 626

Auf Phenylglyoxylsäureester wirkt es so, daß es ihn Phenyldichloressigsäureester überführt,



er durch fraktionierte Destillation rein erhalten wird.

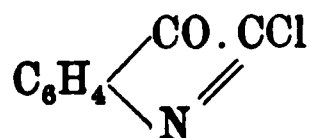
Von WALLACH⁵ rührt die Beobachtung her, daß das Pentachlorid, wenn in einem Säureamid mehrere CO-Gruppen vorhanden sind, zuerst dasjenige Sauerstoffatom durch 2 Atome Chlor ersetzt, welches sich am gleichen Kohlenstoffatom mit der NH₂-Gruppe befindet



Oxamethan dadurch in Dichloramidoessigsäureester überführt. Aus 50 g Oxamethan wurden 50 g Chlorprodukt erhalten, die durch Petroläther abgeschieden wurden.

Von Wichtigkeit ist diese Reaktion zur Aufklärung der Indigsynthese geworden. Versucht man

Isatin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{NH} \end{array}$ (Pseudoisatin) zu reduzieren, so werden alle Reduktionsmittel sich ausschließlich auf die CO-Gruppe werfen, die unmittelbar mit dem Benzolrest verbunden ist. Dagegen gelang es BAEYER² durch Behandeln des Isatins mit Phosphorpentachlorid und nachherige Reduktion auch die andere CO-Gruppe zu desoxydieren, die mit dem NH in Verbindung steht. Als Zwischenprodukt bildet sich jedenfalls das Imidchlorid des Isatins



Nach COLSON und GAUTIER³ kann man mittelst des Pentachlorids bestimmte Mengen Chlor in Homologe des Benzols einführen; erst, wenn der Wasserstoff der Seitenketten ersetzt ist, tritt Chlor in den Kern. Man erhitzt in dem Zweck im Einschlußrohr gegen 200°. Sie erhielten auf diese Art z. B. Hexachlorxylol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CCl}_3)_2$.

¹ B. 8. 301. — ² B. 11. 1296. — ³ Cr. 102. 690

Die häufige Verwendung des **Acetylchlorid** für Acylierungszwecke läßt es nicht unangebracht erscheinen darauf hinzuweisen, daß es auch chlorierend wirken kann. Wenigstens erhielt BECKER¹ bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Azobenzol hauptsächlich p-Dichlorbenzol und p-Chloracetanilid, als er die Körper bei 100° im Einschlußrohr 4 Stunden aufeinander wirken ließ.

BREDT² fand, daß, wenn man Lävulinsäure mit einem Überschuß von Acetylchlorid (2 Mol.) versetzt, eine heftige Reaktion eintritt, daß man sie durch Kühlung mäßigen muß. Nachdem bei der Destillation im Vacuum das überschüssige Acetylchlorid und die Essigsäure verdampft waren, ging der Rest unter 15 mm Druck bei 80° über, und erwies sich als Lävulinsäurechlorid.

Des **Antimonpentachlorids** als Chlorüberträger ist bereits gedacht worden. Es kann aber auch selbst chlorierendes Mittel dienen. So erhitze BEILSTEIN³ 1 Teil p-Chlorbenzoesäure mit 7,5 Teilen von ihm ein Stunden auf 200°. Den Rohreninhalt befreite er durch konzentrierte Salzsäure vom Antimon, löste die Säure in Ammoniak, verdunstete zur Trockene und kam schließlich durch erneuten Säurezusatz zur Dichlorbenzoesäure.

Von MEEZ und WEITH⁴ ist dies Pentachlorid zur Perchlorieren, d. h. zur Gewinnung solcher Chlorierungsstufen, bei denen alle doppelten Bindungen des Ausgangsmaterials durch einfache ersetzt sind, verwendet worden. Der zu untersuchende Körper wurde gewöhnlich mit sehr viel überschüssiger Antimonpentachlorid versetzt, im Einschlußrohr, wenn nötig, 350° erhitzt, und dies so lange fortgesetzt, bis keine Chlorwasserstoffentwicklung mehr zu bemerken war. War die Einwirkung des Chlorids im Anfang heftig, so wurde der Körper zuerst mit gasförmigem Chlor behandelt. Vom Phenanthrenchinon kamen so zum Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$; Dibenzyl lief

¹ B. 20. 2007. — ² Ann. 256. 334. — ³ Ann. 179. 284.

⁴ B. 16. 2870.

Perchlorbenzol + Perchloräthan, β -Naphtonitril Perchlorazol u. s. f.

Im Anschluß daran hat HARTMANN¹ später auch einige Körper der Fettreihe, Kohlenwasserstoffe, Palmitinsäure, Wachs, der Perchlorierung mittelst jodhaltigem Antimonpentachlorid bei 300–450° unterworfen. Schließlich liefern alle Perchlormethan und Perchlorbenzol, welche Chlorkohlenstoffe wohl sozusagen die Verbrennungsprodukte aller aliphatischen Körper durch das Chlor sind.

Nach HENRY² kann das Antimonpentachlorid auch zum Austausch von Brom gegen Chlor dienen. Erwärmt man nämlich gechlortes Äthylenbromid $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHClBr}$ damit, so erhält man Monobromdichloräthan $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHCl}_2$, und ebenso geht Dibrommethan dadurch in Dichlormethan über.³

Chlorkalk dient für sich und bei Gegenwart von Säuren als chlorierendes Mittel.

Erhitzt man nach BEILSTEIN⁴ Orthochlorbenzoesäure mit Chlorkalklösung zum gelinden Sieden, so bildet sich nicht Dichlorbenzoesäure, aber es ist schwer die Bildung einer dreifach gechlorten Benzoesäure zu vermeiden.

Nach WITT kommt man folgender Art zu gechlorten Anilinderivaten. Man löst Acetanilid (5 Tle.) in Eisessig (10 Tle.) und Alkohol (10 Tle.) unter Erwärmen, verdünnt diese Mischung mit Wasser (100 Tle.) und setzt zu der auf 50° erwärmten Lösung langsam unter Umschütteln nach und nach 100 Teile einer kalten 10% CaO_2Cl_2 enthaltenden Chlorkalklösung. Als bald scheidet sich ein schneeweißer aus kleinen Nadelchen bestehender Niederschlag ab, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus warmer Essigsäure oder aus Alkohol sich als reines Monochloracetanilid erweist (siehe auch BENDER, B. 19. 2272).

Löst man aber Acetanilid (5 Tle.) in Eisessig (20 Tle.), verdünnt mit Wasser (100 Tle.), erwärmt die Lösung zum Sieden und fügt nun zu der vom Feuer entfernten Lösung nach und nach Chlorkalklösung von der erwähnten

¹ B. 24. 1025. — ² Cr. 97. 1491. — ³ Ann. Ch. Ph. 30. 271

⁴ Ann. 179. 286.

Konzentration (400 Tle.) hinzu, so tritt nach Zusatz des ersten 100 Tle. ebenfalls eine Fällung ein, welche sich aber schon nach Zusatz der zweiten 100 Tle. in die viel kompakteren Krystalle des Dichloracetanilids verwandelt hat. Man erhitzt nun die Flüssigkeit, falls ihre Temperatur unter 60—70° gesunken sein sollte, auf diesen Grad und fügt die letzte Hälfte der Chlorkalklösung in kleinen Anteilen unter beständigem Schütteln zu. Nach beendeter Operation hat man am Boden ein schweres Öl, welches ein Additionsprodukt Unterchlorigsäuredichloracetanilid ist. Löst man dies in trockenem Äther und entwässert die Lösung durch 2—3stündiges Stehen über Chlorcalcium, so erhält man eine Flüssigkeit, die sich allmählich unter Abscheidung von schönen Krystallen des in Äther schwer löslichen Dichloracetanilids zersetzt. Will man die letztere Operation vermeiden, so unterbricht man den Chlorkalkzusatz schon, wenn die Masse eine breiige Konsistenz angenommen hat und gelb geworden ist.

TSCHERNIAK¹ vermischte 100 g salzsaures Äthylamin $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ in Portionen von je 25 g mit 250 g Chlorkalk, der mit Wasser zu einem ziemlich dicken Brei angerührt war, in einem größeren Kolben und destillierte, solange Öltropfen übergingen. Diese wurden nochmals ebenso mit 250 g Chlorkalk behandelt. Das nun erhaltene Destillat wurde erst mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge, dann mit Wasser geschüttelt und nach dem Trocknen fraktioniert.

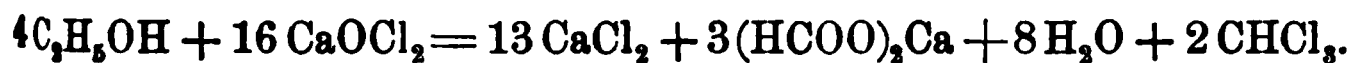
In befriedigender Ausbeute war Dichloräthylamin gebildet worden, welchem nach ihm die Konstitution $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NCl}_2$ zukommt.

Nach CHANDELON² reagieren alkalische Hypochlorite auf Phenol schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man mit verdünnten Lösungen (3%iges Phenol) in berechneter Menge arbeitet bis zur Bildung von Trichlorphenol. Beim Neutralisieren der nach molekularen Verhältnissen vorgenommenen Mischung von Phenol und Natriumhypochlorit (aus Chlorkalk und Soda) durch Salzsäure

¹ B 9. 146. ² B 16. 1749

säure scheidet sich beispielshalber ein gelbes Öl aus, das sich als o-Chlorphenol erweist. Ausbeute ziemlich erheblich.

Wie man sieht, läßt sich Chlorkalk sehr wohl zum Chlorieren verwenden, aber im voraus seine Wirkung zu bestimmen, ist meist schwierig. Von LIEBIG¹ rührt schon die Beobachtung her, daß Alkohol und Aceton mit ihm Chloroform geben. BELOHOUBEK² hat dann gezeigt, daß wohl Äthyl-, aber nicht Methylalkohol es bei dieser Reaktion liefert, und GOLDBERG³ kam in einer ausführlichen Arbeit über die Einwirkung von Chlorkalk auf verschiedene Alkohole zu dem Resultat, daß das Chlor nie an den Karbinolrest tritt, sondern diesen zu Ameisensäure resp. Kohlensäure oxydiert. Nach ihm entspricht folgende Gleichung am meisten den Ausbeuteverhältnissen an Chloroform, wie sie im großen erzielt werden, — die im Laboratorium erreichbaren bleiben aber weit hinter diesen zurück:



Man kann auch mit Chlorkalk in Gegenwart von Salzsäure in statu nascendi chlorieren, doch ist die Anwendung von Kaliumchlorat im allgemeinen vorzuziehen.

Im Anschluß an den Chlorkalk soll die Einwirkung der **unterchlorigen Säure** auf organische Körper besprochen werden.

Nachdem ihre ringsprengende Kraft⁴ erkannt, und sie in dieser Beziehung namentlich ein wertvolles Reagens geworden, sollen ihre besten Bereitungsweisen mitgeteilt werden.

Man gewinnt sie 1. nach REFORMATZKY (*J. pr. Ch.* 148. 395) folgender Art: Im Abzuge wird aus einem Kolben von ca. 1,5 l Inhalt Chlor aus einem Gemisch von HCl + K₂Cr₂O₇(?) durch eine Wasser enthaltende dreihalsige Flasche in einen Kolben von ca. 1/2 l Kapazität, welcher 1 Vol. HgO und ca. 5 Vol. Wasser enthält, geleitet. Dieser Kolben wird in ein Gemisch von Wasser und Schnee gestellt und mit einem zweifach durchbohrten Stopfen

¹ *Ann.* 1. 199. — ² *Ann.* 165. 350. — ³ *J. pr. Ch.* 132. 114.

⁴ Siehe z. B. *B.* 25. 1493.

versehen. Durch die eine Öffnung geht die Chlor zuführende Röhre bis fast auf seinen Boden durch die andere eine Glasröhre, welche die Gase in das Abzugsrohr leitet. Erst gegen Ende der Reaktion bedarf es eines zeitweiligen Umschüttelns des Kolbeninhalts. Die Reaktion ist beendet, sobald das HgO verschwunden ist. Die erhaltene wässrige Lösung von HClO wird sodann, um die Säure vom HgCl_2 zu trennen, der Destillation unterworfen. Während dieser wird die Vorlage ebenfalls mit dem Abzuge verbunden. Selbst größere Quantitäten von HClO sind so leicht darzustellen. Da ein Teil der HClO bei der Destillation sich unter Bildung freien Chlors zersetzt, so erscheint die Entfernung des letzteren von besonderer Wichtigkeit, denn es zeigt sich, daß man beim Hinzufügen des so erhaltenen Destillates zu einer ungesättigten Verbindung außer dem Chlorhydrin z. B. noch eine Menge anderer Produkte erhält. Zu seiner Entfernung leitet man einfach durch die Lösung so lange einen starken Strom Kohlensäure, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist.

2. erhält man bekanntlich eine allerdings stark mit Salzen beladene wässrige Lösung von unterchloriger Säure, wenn man eine Chlorkalklösung mit der genügenden Quantität Borsäure versetzt.

REFORMATOWSKY¹ goss eine chlorfreie Lösung von unterchloriger Säure in kleinen Portionen in einen geräumigen Kolben, in welchen vorher 20 g Allyldimethylkarbinol mit etwas Eiswasser gebracht waren. Von außen wurde der Kolben gleichfalls mit Eiswasser gekühlt. Von der Säure wurde so lange zugegeben, als noch ihr Geruch verschwand, und ihren geringen Überschufs zerstörte er zum Schluß durch Natriumhyposulfit. Das Filtrat des Reaktionsgemisches wurde mit Äther erschöpft, welcher nach der Verflüchtigung 23 g (statt 30 der Theorie) Monochlorhydrin des Glycerins hinterließ.

SCHLEBUSCH² brachte äquivalente Mengen von valeriansaurem Natrium und unterchloriger Säure in wässriger Lösung zusammen. Er erhielt nach mehrtägigem Stehen im Dunkeln Monochlorvaleriansäure nebst unverändert gebliebener Valeriansäure.



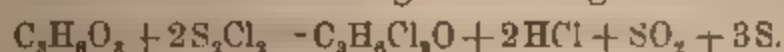
Die Addition von Unterchlorigsäurehydrat findet nach CARIUS³ im allgemeinen an alle organischen Körper statt, welche ihre Elemente noch nicht im Zustande völliger Sättigung enthalten, und zwar kann ein solcher Körper

¹ *J. pr. Ch.* 148 400. — ² *Ann.* 141 323. — ³ *Ann.* 140 317.

jede H_2 , um welche er sich von der Grenzformel entfernt, 1 Mol. $ClHO$ aufnehmen; in ähnlicher Weise mag sich auch chlorige Säure anzulagern.

SCHÜTZENBERGER¹ hat bei sehr niedriger Temperatur wasserfreie unterchlorige Säure auf Essigsäureanhydrid wirken lassen. Die erhaltene Flüssigkeit hat dieselbe Summenformel, wie die Monochloressigsäure, ist aber in ihren Eigenschaften durchaus von ihr verschieden und wird als essigsaures Chlor bezeichnet.

Der **Chlorschwefel** S_2Cl_2 ist zuerst von HEINTZ und dann von CARIUS² für die Gewinnung von Dichlorhydrin aus Glycerin empfohlen und bis heute beibehalten worden. Sonst hat er bis in die neueste Zeit für chlorierende Zwecke keine Verwendung gefunden. Nach CLAUS³ vollzieht sich diese Umsetzung nach folgender Gleichung:



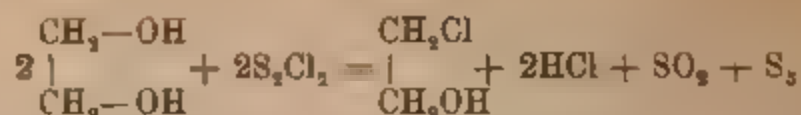
In einen geräumigen, etwa 2 l haltenden Kolben, der mit einem Kühlrohr verbunden ist, bringt man 800 g Glycerin vom Kochpunkte $195^\circ (?)$ — nach RÖSSING⁴ soll man wasserfreies Glycerin vom Siedepunkte $176-177^\circ$ nehmen — und trägt in dasselbe 2 kg Chlorschwefel ein, während unter fortwährendem starken Umschütteln im Kochsalzbade erhitzt wird. Nach 7—8 Stunden ist die Reaktion beendet, und nun entfernt man das Kühlrohr und erhitzt noch eine Stunde zur Verjagung der schwefligen Säure und der Salzsäure. Nach dem Erkalten setzt man der inzwischen breiartig erstarrten Masse etwa das doppelte bis dreifache Volumen Äther zu, filtriert und destilliert. Durch mehrfache Rektifikation erhält man schließlich reines bei 179° siedendes Dichlorhydrin.

MORLEY⁵ giebt an, daß die Ausbeute des Verfahrens etwas über 50% der Theorie beträgt.

Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Glykol erhält man Äthylenchlorhydrin, doch haften diesem schwefelhaltige Verunreinigungen an.

¹ Cr. 52. 135. — ² Ann. 122. 73. — ³ Ann. 168. 43.

⁴ B. 19. 64. — ⁵ B. 13. 222



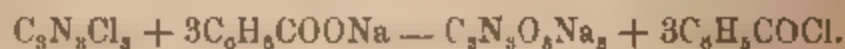
Nach **ANGER** und **BÉHAL**¹ wirkt **Schwefeltetrachlorid** auf Eisessig nach der Gleichung



ein. Man bringt zur Ausführung dieser Reaktion 2 Mol. Eisessig in einen Kolben und setzt ihnen 1 Mol. Schwefel oder Chlorschwefel zu, worauf man unter Abkühlung in einer Kältemischung Chlor einleitet, solange dieses absorbiert wird. Nachdem das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur angenommen hat, erwärmt man den Kolben, destilliert unter Verwendung eines guten Kühlers und fängt das Destillat in einer mit Eis gekühlten Vorlage auf. Ströme von entweichendem salzsauren und schwefelsauren Gas führen sonst zu viel Acetylchlorid mit sich fort. Alsdann rektifiziert man die unterhalb 60° übergegangene Flüssigkeit, entzieht dem Destillat durch Schütteln mit Quecksilber oder fein verteiltem Kupfer einen schwefelhaltigen Körper, und eine nochmalige Destillation liefert reines Acetylchlorid in einer Ausbeute von 500 g Chlorid aus 600 g Säure.

Leitet man Chlor in eine siedende Mischung von Schwefel und Eisessig, so bildet sich hauptsächlich Monochloressigsäure, vermischt mit etwas Acetylchlorid. Da von den Experimentatoren aus 800 g Eisessig nach diesem Verfahren in einem Tage 1 kg Monochloressigsäure gewonnen wurde, ist dies vielleicht die empfehlenswerteste Methode zu deren Darstellung.

Cyanurchlorid liefert, wenn es mit den Natriumsalzen von Säuren mehrere Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt wird, nach **SENIER**² Säurechloride. Ausbeute beim Natriumacetat nur 22% der Theorie, beim Natriumbenzoat dagegen 88%. Der Verlauf der Reaktion ergibt sich aus der Gleichung



¹ B. Par. 3. 2 144. — ² B. 19. 310

Die Einführung des **Kupferchlorürs** zur Ersetzung Amidogruppen aromatischer Verbindungen durch Chlor ist von SANDMEYER¹ her. Bei der Einwirkung von Äthylenkupfer auf Diazobenzolchlorid konstatierte er erhebliche Bildung von Chlorbenzol, eine Wirkung, die nur dem unter diesen Bedingungen im Verlaufe der Reaktion sich bildenden Kupferchlorür zuschreiben konnte, und in der Hinsicht angestellte Versuche bestätigten seine Vermutung. Er löste zum Zwecke der Diazotierung 30 g Anilin in 67 g Salzsäure (spez. Gewicht 1,17), die mit 100 ccm Wasser verdünnt war. Hierzu setzte er allmählich unter Kühlung 23 g Natriumnitrit, gelöst in 100 ccm Wasser, und ließ diese Mischung aus einem Scheidetrichter zu einer 10%igen Kupferchlorürlösung in Salzsäure zutropfen, die fast bis zum Kochen erhitzt war. Jeder Tropfen der Diazobenzollösung erzeugte beim Zutammentreffen mit der Kupferlösung für einen Augenblick einen gelben Niederschlag, der sich aber sogleich unter Stickstoffentwicklung und Abgabe von Öl zersetzte. Durch nachherige Destillation mit Wasserdampf erhielt er so 26 g Chlorbenzol.

Die Kupferchlorürlösung für die „SANDMEYERSche Reaktion“ bereitet man nach FREITLER² am besten so: 50 Tle. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, 120 Tle. NaCl und 500 Tle. H_2O werden zum Sieden erhitzt, dann 1000 Tle. konzentrierte HCl und 130 Tle. Cu in Form von Spänen oder kleinen Stücken zugesetzt und in einem Kolben mit esse aufgesetztem Stopfen bis zur Entfärbung erhitzt. Die vom übrigen Kupfer und Bodensatz in eine vorher mit Kohlensäure gefüllte gewogene Flasche abgezogene Lösung wird mit konzentrierter HCl versetzt, bis alles zusammen 1036 Tle. ausmacht. Die Lösung enthält dann ca. 10% Kupferchlorür und ist in einer verschlossenen Flasche, deren Luft durch Kohlensäure verdrängt war, sehr lange haltbar.

GATTERMANN³ fand dann bei einem Versuche, 2 Mol Diazobenzolchlorid durch Einwirkung von Metallen zu

¹ B 17. 1633. — ² Z P. 4. 68. — ³ B 23 1218.

Diphenyl zu kondensieren, daß speziell Kupferpulver schon bei 0° sehr lebhaft auf die Diazoverbindung einwirkt, als statt des Diphenyls entstand Chlorbenzol. (Im Verfolg der Beobachtung zeigte es sich, daß auf diesem Wege gleicher Weise die Amidogruppe des Anilins und seine Homologen auch durch Brom, Cyan, sowie durch die Nitro- und Rhodangruppe ersetzt werden kann.)

Diese an die SANDMEYERSche erinnernde Reaktion hat vor ihr die Vorzüge, daß, da sie in der Kälte verläuft, das Erhitzen größerer Flüssigkeitsmengen vermieden wird, auch gestalten sich infolge der niedrigen Temperatur die Ausbeuten zum Teil günstiger, und während es nach SANDMEYER erforderlich ist, zunächst das Kupferoxydsalz der Säure, deren Rest man einführen will, darzustellen, ist dies nach der GATTERMANNschen Methode gar nicht erst nötig.

Das zur Zersetzung der Diazokörper nötige Kupferpulver erhält man durch Einwirkung von Zinkstaub auf Kupfersulfat. Eine kalt gesättigte Lösung von letzterem wird in einer Porzellanschale mit Zinkstaub, welchen man, um sein Zusammenballen zu vermeiden, durch ein feines Sieb unter fortwährendem Umrühren einträgt, versetzt. Mit der Zugabe hört man auf, wenn die Lösung, die sich dabei bis 80° erwärmt, noch eben schwach blau erscheint. Das so erhaltene Kupferpulver, welches außerordentlich fein verteilt ist, setzt sich als schwere dunkelrote Schicht auf dem Boden der Schale ab. Nachdem man es durch Dekantieren möglichst ausgewaschen hat, übergießt man es zur Entfernung von Spuren Zink, die ihm beigemischt sind, wiederum mit Wasser und fügt unter Umrühren eine lange verdünnte Salzsäure zu, als noch Aufbrausen stattfindet. Hierauf wird nochmals dekantiert und es schließlich an der Saugpumpe bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Wegen seiner leichten Oxydierbarkeit, auch schon im halbtrockenen Zustande, ist es erforderlich, es als feuchte Paste in einem gut schließenden Gefäße aufzubewahren.

Zur Überführung von Anilin z. B. in Chlorbenzol muß seiner Hülfe wurden zu einer Mischung von 300 g kon-

rierter Salzsäure (40%) und 150 cem Wasser 31 g Anilin ($\frac{1}{3}$ Mol) hinzugefügt. Vollständige Lösung tritt nicht ein, aber ohne Rücksicht darauf wurde, nachdem das Gemisch durch hineingeworfenes Eis auf 0° abgekühlt war, durch eine gesättigte wässrige Lösung von 23 g Natriumnitrit, die in nicht zu langsamem Tempo unter starkem Rühren zufließen gelassen wurde, die Diazotierung bewirkt.

Die so erhaltene Diazolösung wird dann allmählich mit 40 g des feuchten Kupferpulvers ebenfalls unter fortwährendem Rühren versetzt. Sogleich beginnt die Stickstoffentwicklung. Im Laufe einer halben Stunde ist die Reaktion beendet, was man daran erkennt, daß das Kupferpulver, welches infolge der Gasentwicklung während der Umsetzung teilweise oben schwimmt, nunmehr, mit dem öligen Chlorbenzol durchsetzt, am Boden liegt. Nach dem Abgießen des größten Teils des überstehenden Wassers bläst man das Chlorbenzol mit Dampf ab. Die Ausbeute ist meist etwa gleich der des SANDMEYERSchen Verfahrens. Durch Anwendung von weniger Salzsäure oder Kupferpulver wird sie beeinträchtigt.

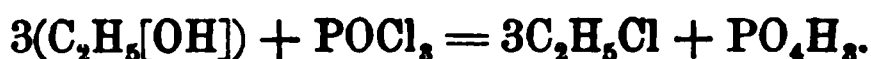
Ausbeute an o-Chlortoluol aus o-Toluidin 66,3%, (SANDMEYER 31,5%), an β -Chlornaphtalin aus β -Naphthylamin 30%, an p-Chlornitrobenzol aus p-Nitroanilin 100% der Theorie.

ANGELI¹ benutzt an Stelle der SANDMEYERSchen Lösungen oder des Kupferpulvers Kupfersulfatlösungen, die mit der nötigen Menge an der betreffenden Halogenwasserstoffsäure etc. und an Natriumhypophosphit versetzt. Seine Versuche ergaben, daß die Anwendung seiner Methode zur Gewinnung von Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrobenzol aus Anilin sich sehr bequem gestaltet und recht gute Ausbeuten giebt.

Das **Phosphoroxychlorid**, welches meist als Nebenprodukt bei der Säurechloriddarstellung mit PCl_5 erhalten wird, und auch nach ODLING² durch direkte Vereinigung von Sauerstoff und Phosphortrichlorid beim Siedepunkt

¹ B. 24. R. 952. — ² A manual of chemistry 1. 287.

des letzteren dargestellt werden kann, dient zur Gewinnung von Chloriden aus Alkoholen

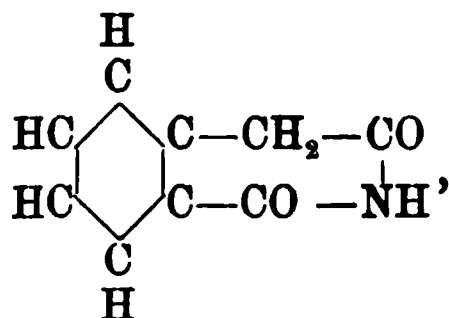


Auf Säuren wirkt es nicht, wohl aber auf deren Natriumsalze. Zuerst hat es CHIOZZA¹ für diesen Zweck benutzt. Nach den Untersuchungen GEUTHERS² verläuft die Reaktion so, daß sich dabei metaphosphorsaures Natrium bildet.

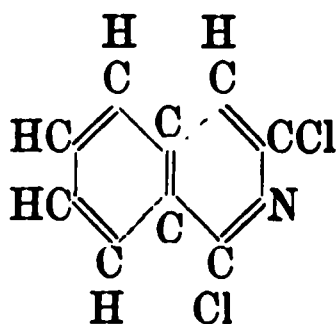


Man verfährt derart, daß man das Phosphoroxychlorid auf das in einem Kolben mit Rückflußkühler befindliche fein gepulverte Natriumsalz fließen läßt und nach eingetretener Reaktion noch eine Zeit lang im Wasserbad erhitzt.

In neuerer Zeit ist es auch von GABRIEL³ benutzt worden, um aus dem Homo-o-phthalimid



welches Kohlenstoff und Stickstoff in der dem Isochinolin eigentümlichen Anordnung enthält, den Sauerstoff zu entfernen. Durch dreistündiges Erhitzen des Einschlußrohres auf 150—170°, das mit 8 g des Imids und 24 g Phosphoroxychlorid beschickt war, war das Imid in Dichlorisochinolin

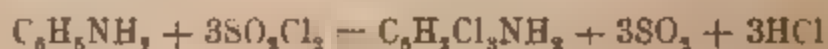


übergegangen, welches sich, als der Rohrinhalt in das

¹ Cr. 36. 655. — ² Ann. 123. 114. — ³ B. 19. 1655.

sung von **Quecksilberchlorid** im Einschlußrohr 100° in Chloräthyl umgewandelt, und nach OPPENHEIM¹ scheint diese Einwirkung des Quecksilberchlorids auf Jodverbindungen der Alkoholradikale allgemein zu finden zu finden.

Die Verwendung von **Sulfurylchlorid**² hat verschiedentlich zu gechlorten Produkten geführt. So hat WENGHOFFER³ zu einer abgewogenen Menge desselben das äquivalente Quantum Anilin zufließen lassen, das in Äthers verdünnt war. Die Mäßigung der Einwirkung mit dem sechsfachen Gewicht Äthers verdünnt war. Das Reaktionsprodukt erstarrte und es zeigte sich nach schwieriger Reinigung durch Umkrystallisieren, daß sich Trichloranilin nach folgender Gleichung



gebildet hatte.

Ausbeute nur 15% der Theorie.

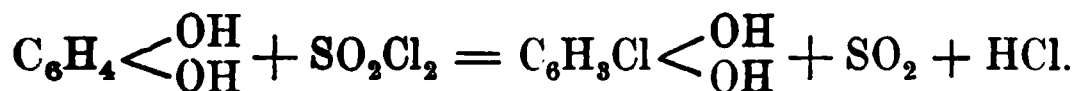
¹ Ann. 141. 207.

² Der merkwürdigen Kontaktwirkung eines organischen Körpers, auf welcher die beste Gewinnungsmethode dieser Verbindung beruht, sei dieselbe hier beschrieben. Behandelt man nämlich nach SCHULZE⁴ Kampfer mit gasförmiger schwefeliger Säure, so wird er anfangs oberflächlich feucht und zerfließt, wie es auch BINEAU⁵ beobachtete, darauf zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche noch bedeutende Mengen des Gases aufnimmt, und zwar bis 0,88 T. vom Gewicht des Kampfers bei 725 mm Luftdruck. In diese Flüssigkeit, die durch schmelzendes Eis auf 0° gehalten wird, leitet man nunmehr trockenes Chlorgas, welches rasch absorbiert wird, und der Kampfer durch abwechselndes Behandeln mit beiden Gasen ein doppeltes Gewicht an Sulfurylchlorid sich zugesellt, dann vermischt man die Lösung beide Gase zu absorbieren, und die Aufnahme chemische Vereinigung des Gemisches erfolgt leicht und auch raschem Strome vollständig, wenn die Höhe der Flüssigkeitssäule eine genügende und die verteilende Wirkung der Einleitungsröhre eine gute ist. Beim Abdestillieren erhält man ein Produkt, welches fast stets etwas Kampfer enthält, doch gelingt es, bei Erhaltung möglichst niedriger Temperatur bisweilen schon bei der ersten Rektifikation, es siedet bei 77° = reines Sulfurylchlorid zu erhalten. Seinen etwaigen Kampfergehalt verrät es beim Durchschütteln mit Wasser durch zurückbleibende weiße Flocken.

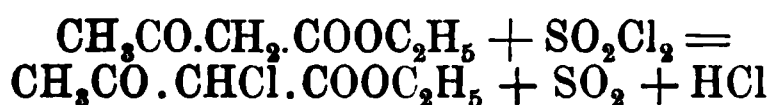
³ J. pr. Ch. 124. 449 - ⁴ J. pr. Ch. 132. 168

⁵ Ann. Ch. Ph. 3. 24. 326

REINHOLD¹ löste Resorcin in dem dreifachen Gewicht Äther und ließ langsam Sulfurylchlorid zutropfen. Durch fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches kam er zum Monochlorresorcin in einer Menge, die etwa der des angewandten Resorcins gleich war.



ALLIHN² ließ Sulfurylchlorid zu Acetessigester fließen. Die so erhaltene Flüssigkeit ging fast vollständig zwischen 193 und 195° über und erwies sich als Acetmonochlor-essigester, der nach der Gleichung



entstanden war.

ROUBLEFF³ ließ zu 1 Mol. gut gekühltem Methylacetessigester langsam 1 Mol. Sulfurylchlorid tröpfeln. Nach Zufügen des ersten Drittels beginnt die Reaktion, die unter Entwicklung von salzsaurem und schwefligsaurem Gas dann so lange anhält, als die Zugabe des Sulfurylchlorids dauert. Nach Beendigung dieser erwärmt man auf dem Wasserbade, wäscht in ätherischer Verdünnung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknet die ätherische Lösung mit Calciumchlorid, und kommt schliesslich durch fraktionierte Destillation zum reinen Chlormethylacetessigester.

Das **Sulfuryloxychlorid** SO_2HCl ist wenig für Gewinnung von einfachen Säurechloriden geeignet. Dagegen kann man nach HEUMANN und KÖCHLIN⁴ mit ihm die Umwandlung aromatischer Sulfosäuren in Sulfochloride ganz gut bewerkstelligen. Sie mischten z. B. 97 g paratoluolsulfosaures Natrium (1 Mol.) mit 58,25 g Sulfuryloxychlorid (1 Mol.) und trugen das Gemisch in Wasser ein, worauf sich 36,5 g Toluolsulfochlorid abschieden.

Das **Thionylchlorid** SOCl_2 ist von denselben Autoren⁵ auf sein Verhalten zu einigen organischen Säuren geprüft

¹ *J. pr. Ch.* 125. 322. — ² *B.* 11. 569. — ³ *Ann.* 259. 254.

⁴ *B.* 15. 1166. — ⁵ *B.* 16. 1627.

worden 10 g Buttersäure reagierten mit überschüssigem Thionylchlorid sofort und gaben 6 g Butyrylchlorid. 10 g Benzoesäure wurden damit am Rückflußkühler gekocht und lieferten 10 g Benzoylchlorid. Ausbeute also sehr gut.

Jodierung.

Jodierungen werden mit **Jod** in festem Zustande ausgeführt. Weit häufiger jedoch dient es dazu in gelöster Form, und dann meist **in Gegenwart von oxydierenden Mitteln oder von Phosphor**.

Als Lösungsmittel verwendet man Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Jodkaliumlösung, Jodwasserstoffsäure, Benzol, Toluol u. s. w.

Seltener gebraucht man für Jodierungszwecke Chlorjod, noch seltener werden Jodphosphonium, Jodstickstoff und ähnliche angewandt.

Manche chlor- und bromhaltige Körper lassen sich durch Jodnatrium (Jodkalium) oder Jodsilber in jodierte Verbindungen überführen.

Außerdem kommt man zu jodierten Derivaten durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf manche Körperklassen und durch Addition von Jod, Jodwasserstoffsäure, Chlorjod etc. an ungesättigte Verbindungen.

FISCHER erwärmte Tolan,¹ welches in Chloroform oder Schwefelkohlenstofflösung von Jod nicht angegriffen wird, mit trockenem Jod bis zum Schmelzpunkt desselben. Es findet lebhafte Wechselwirkung statt, und die Schmelze erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Aus ihr zieht kaltes Chloroform unverändertes Tolan und Jod aus, während der Rückstand sich nach dem Umkrystallisieren als Tolanjodid $C_{14}H_{10}J_2$ erweist.

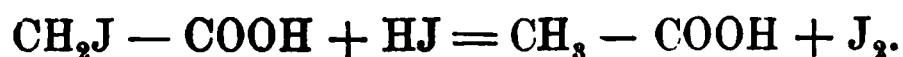
Ein Zusatz von Eisenjodür oder Quecksilberoxyd (siehe weiterhin) würde derartige Einwirkungen gewiß sehr begünstigen.

¹ Ann. 211

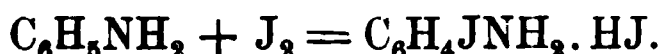
BIRNBAUM und REINHERZ¹ ließen Jod auf trockenes nzoesaures und salicylsaures Silber wirken, erhielten bei wohl Jodbenzoesäure und Dijodsalicylsäure, aber in nz ungenügender Ausbeute. Schon früher hatte B.² beobachtet, daß aus trockenem Silberacetat auf diesem Wege überhaupt keine Jodessigsäure erhalten wird.

Obgleich das Jod in seinem Allgemeinverhalten dem Brom und Chlor so sehr ähnlich ist, erzeugt es bei seiner Einwirkung auf gelöste organische Substanzen niemals die diese Substitutionsprodukte, worauf KEKULÉ zuerst³ ausführlich hingewiesen hat.

Der Grund ist darin zu suchen, daß die bei der Substitution entstehende Jodwasserstoffsäure sofort wieder den Zerfall des Derivates bewirkt, bzw. dessen Entstehung überhaupt verhindert. KEKULÉ wies geradezu nach, daß Jodessigsäure, mit einer konzentrierten Lösung von Jodwasserstoffsäure zusammengebracht, bereits in der Kälte unter Jodausscheidung wieder in Essigsäure übergeht



Daraus erklärt sich andererseits, daß Basen sich direkt jodieren lassen, weil sie die Jodwasserstoffsäure im Entstehungsmomente binden können, und so lieferte ihm Anilin bei direkter Jodierung jodwasserstoffsäures Jodanilin



Zur Eliminierung des Einflusses der Jodwasserstoffsäure bei nicht-basischen Körpern gab er später⁴ Jodsäure zu, die den Wasserstoff der ersteren sofort oxydiert. Als er z. B. 20 g Benzol, 15 g Jod und 10 g Jodsäure auf 100—240° im Einschlußrohr erhitze, erhielt er nunmehr nach der Gleichung



wie erwartet, Jodbenzol.

Man kann auch so verfahren, daß man Jod und Jodsäure in sehr verdünnter Kalilauge löst und dem zu

¹ B. 15. 457. — ² Ann. 152. 116. — ³ Ann. 131. 122.

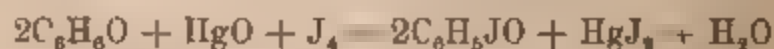
⁴ Ann. 137. 162.

jodierenden sauren Körper z. B. Phenol zugiebt, woran man unter stetigem Umrühren die nötige Menge Salzsäure zufügt. Durch Vermehrung der molekularen Mengen von Jod und Jodsäure kann man dabei zu höher jodierten Körpern gelangen.

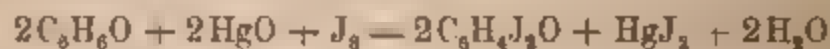
KEHRMANN und TIESLER¹ erhielten Jodchlordioxychinon, indem sie die stark angesäuerte Lösung des Chlordioxychinons tropfenweise mit der richtigen Verhältniss gemischten Lösung von Jodkalium und jodsaurem Kalium versetzten. Das sich anfangs ausscheidende Jod verschwindet momentan, und nach kurzer Zeit fällt die gewünschte Verbindung als Krystallpulver beinahe quantitativ aus.

HLASIWETZ und WESELSKY² empfahlen an Stelle der Jodsäure die Verwendung eines leicht reduzierbaren Metalloxyds, dessen Jodid unlöslich ist, als welches sie am besten auf nassem Wege dargestelltes Quecksilberoxyd nach ihnen eignet.

Man trägt z. B. in eine in einem Kolben befindliche alkoholische Phenollösung Jod und Quecksilberoxyd unter fortwährendem Schwenken in kleinen Portionen ein, vom Quecksilberoxyd immer nur so viel, daß sich die braune Flüssigkeit wieder entfärbt. Die Reaktion verläuft dabei schnell und unter Erwärmen der Flüssigkeit, welche man durch Abkühlen mäßigt. Wenn man die Materialien auch nach der Gleichung



verwendet, bildet sich doch immer etwas Dijodphenol, das man fast ausschliesslich erhält, wenn man die Körper im Verhältniss der Gleichung



aufeinander wirken läßt.

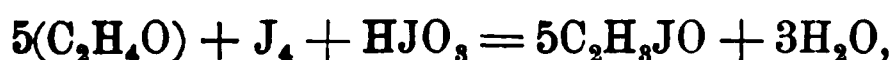
TÖHL³ gab 25 g Jod, 250 ccm Petroläther, 20 g Durol und 11 g Quecksilberoxyd zusammen. Nach dreiwöchentlichem Stehen wusch er die Lösung mit Natronlauge. Alsdann destillierte er den Petroläther ab, um

¹ *J. pr. Ch.* 148, 487. — ² *C.* 1870, 63. — ³ *B.* 25, 1522.

af dem Wege der fraktionirten Destillation kam er zum oddurol (siehe Seite 205).

Löst man Orcin in Äther (6 Teile) und fügt Jod 2 Teile) hinzu, schüttelt, bis alles Jod gelöst ist, und rägt dann allmählich fein gepulverte Bleiglätte ein, so erfolgt eine heftige Reaktion, und man erhält nach STENHOUSE¹ Monojodorcin $C_7H_7JO_2$.

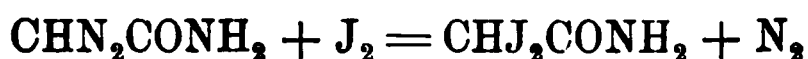
Bringt man nach CLERMONT und CHAUTARD² 200 g Aceton nebst 100 g Jod und 40 g Jodsäure in einen Kolben und erhitzt nach 8tägigem Stehen 2—3 Stunden am Rückflusskühler, so fällt auf Wasserzusatz Jodaceton C_3H_5JO , eine recht unbeständige Substanz, aus. Auch wollen sie nach dieser Methode³ zufolge der Gleichung



nachdem das Gemisch acht Tage bis zum Verschwinden des Jods gestanden hatte, Jodaldehyd erhalten haben.

Hinsichtlich der Verwendung des Jods in Lösungsmitteln wäre zu bemerken, daß manche Flüssigkeit selbst Jod löst, man in solchen Fällen also ein besonderes Lösungsmittel vermeiden kann.

CURTIUS⁴ behandelte die alkoholische Lösung des Diazoacetamids mit Jod und bekam nach der Gleichung



Dijodacetamid.

SCHALL⁵ suspendierte 20 g völlig trockenes Phenolnatrium in 300 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff und gab allmählich 45 g trockenes Jod zu. Es hatte sich reichlich Jodphenol gebildet, dessen Trennung aber von den zugleich entstandenen Verbindungen recht umständlich ist.

BAEYER⁶ fügte zu der noch feuchten Kupferverbindung des Propargylsäureesters eine Lösung von Jod in Jodkalium zu, solange die Farbe des Jods schnell verschwand. Der entstandene Niederschlag wurde durch

¹ *Ann.* 171. 310. — ² *Cr.* 100. 745. — ³ *Cr.* 102. 119.

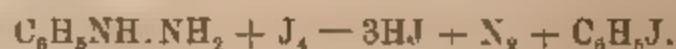
⁴ *B.* 18. 1285. — ⁵ *B.* 16. 1897. — ⁶ *B.* 18. 2274.

Abpressen von Wasser befreit und nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol zwanzigmal mit Äther ausgezogen. Dieser hinterließ nach dem Verdunsten den Jodpropargylsäureester $J - O - C \equiv COO.C_6H_5$.

Nach FISCHER¹ vollzieht sich die Wechselwirkung zwischen Phenylhydrazin und Jod vorwiegend derart, daß außer Jodwasserstoff Diazobenzolimid und Anilin entstehen gemäß der Gleichung



Diese Reaktion scheint aber nach MEYER² nur einzutreten, wenn ein Überschuß von Phenylhydrazin vorhanden ist. Läßt man umgekehrt auf eine mindestens 2 Mol. Jod enthaltende Lösung 1 Mol. Phenylhydrazin einwirken, so scheidet sich dagegen unter Stickstoffentwicklung Jodbenzol aus

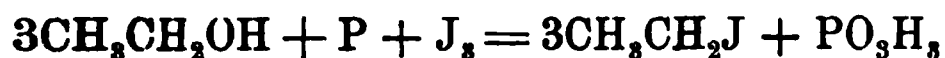


Als MEYER nämlich 18,5 g Jod mittelst Jodkalium in Lösung brachte, dazu 4 g Phenylhydrazin, in viel Wasser gelöst, allmählich zufugte und zur Vollendung der Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt hatte, ging das abgeschiedene dunkel gefärbte Öl nach dem Trocknen größtenteils konstant über und erwies sich als Jodbenzol. Ausbeute 6,5 g statt 7,4. Bei sehr starker Verdünnung ($\frac{1}{10}$ Normal Jodlösung) geht die Reaktion völlig quantitativ vor sich.

Jodkaliumlösung kann dazu dienen einen eventuellen **Überschuß von zugesetztem Jod** zu entfernen, den man auch mit einem Wasserdampfstrom oder mit Quecksilber u. s. w. fortnimmt, wenn die Anwendung von Alkalien nicht angebracht ist. PARTHEIL³ entfärbte eine jodhaltige Lösung mit Hilfe von Schwefelwasserstoff und verjagte dessen Überschuß mittelst Kohlensäure.

Bei Gegenwart von **Phosphor** läßt man das Jod hauptsächlich auf Alkohole wirken, die dadurch in jodete Kohlenwasserstoffe nach der Gleichung

¹ B. 10. 1335. — ² J. pr. Ch. 144. 115. — ³ B. 24. 636



vergehen.

Das Verfahren rührt von SERULLAS her.¹

Nach HOFMANN² verfährt man bei Anwendung gelben Phosphors folgendermaßen: Man übergießt ihn in einer abulierten Retorte mit etwa dem vierten Teil des anzuwendenden Alkohols; der Hals der Retorte mündet in einen guten Kühlapparat, während durch den Tubulus ein Scheidetrichter führt. Man erhitzt nunmehr die Retorte im Wasserbade und läßt, sobald der Phosphor geschmolzen ist, eine Lösung von Jod in den übrigen drei Vierteln des Alkohols langsam aus dem Trichter in die Retorte treten. Augenblicklich erfolgt die Reaktion, und eine Lösung von Jodäthyl in Alkohol destilliert fast ebenso schnell über, als die Lösung von Jod in Alkohol einströmt. Das Jod ist verhältnismäßig wenig löslich in Alkohol, es bleibt daher nach Verwendung der ganzen disponiblen Alkoholmenge stets eine sehr beträchtliche Quantität ungelöst; es löst sich dagegen mit außerordentlicher Leichtigkeit in Jodäthyl, und man braucht daher nur das erste Destillationsprodukt auf das zurückgebliebene Jod zu gießen, welches alsbald gelöst und, durch den Trichter fließend, augenblicklich in Jodäthyl verwandelt wird. Das Destillat wird schliesslich mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Geeignete Verhältnisse für Jodmethyl sind 1000 g Jod, 500 g Methylalkohol und 60 g Phosphor. Ausbeute 94 bis 95% der Theorie.

Für Jodäthyl 1000 g Jod, 700 g Alkohol und 50 g Phosphor, Ausbeute 96—98% der Theorie wegen der geringeren Flüchtigkeit des Jodäthyls. Das Jodäthyl ist übrigens zuerst von GAY-LUSSAC 1835 dargestellt worden.

Nach BEILSTEIN³ verfährt man unter Verwendung roten Phosphors in der Art, daß man in einer mit Kühler verbundenen Retorte 10 Teile roten Phosphor mit

¹ *Ann. Ch. Ph.* 25. 223. — ² *Ann.* 115. 273.

³ *Ann.* 126. 250.

50 Teilen Alkohol von 0,83 spezifischem Gewicht übergießt und in Portionen 100 Teile trockenes Jod einträgt. Nach 24stündigem Stehen destilliert man dann das Jodäthyl ab. Das Destillat wird mit ganz wenig Natronlauge versetzt, um etwa noch gelöstes Jodäthyl zu fällen und es zugleich zu entfärben. Durch erneute Destillation wird es ganz rein erhalten. Ausbeute ebenfalls fast theoretisch. Alles Jodäthyl färbt sich beim Stehen allmählich rötlich, was aber nicht eintritt, wenn man in dasselbe einen blanken Kupferdraht legt.

WALKER¹ empfiehlt als Apparat einen der für Fettextraktionen üblichen zu verwenden. In den unteren Kolben bringt man den Phosphor nebst dem Alkohol und in den Extraktionsraum das Jod. Die Ausbeute soll 570 g Jodäthyl aus 500 g Jod betragen.

Nach V. MEYER² kommt man folgender Art zur Jodpropionsäure. Man oxydiert Glycerin in der üblichen Weise mit Salpetersäure (siehe dort), dampft die erhaltene Flüssigkeit ein, vertreibt die Salpetersäure auf dem Wasserbade und gewinnt so einen Sirup, den man wieder auf ein spezifisches Gewicht von genau 1,26 verdünnt. Die erhaltene Lösung gießt man in Mengen von 30 ccm auf eine Portion von Jodphosphor, die jeweilen in Reaktionskolben aus je 50 g Jod und 6,5 g gelbem Phosphor bereitet ist. Die Reaktion tritt entweder von selbst ein, oder wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet. Nachdem der sehr stürmische Verlauf derselben vorüber ist, läßt man erkalten und findet dann nach einiger Zeit den Inhalt des Reaktionsgefäßes durch Ausscheidung großer fast farbloser Blätter von Jodpropionsäure erstarrt, welche nach einmaligem Krystallisieren aus Wasser rein sind, für die meisten Zwecke aber nach dem Abpressen und Trocknen verwendet werden können.

Feste Alkohole schmilzt man mit dem Phosphor zusammen und giebt dann das Jod hinzu. So erhitzter HELL und HÄGELE³ Myricylalkohol mit gewöhnlichen

¹ Ch. Z. 1892. 1057. — ² B. 19. 3295. — ³ B. 22. 503.

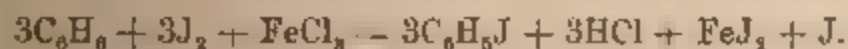
Phosphor im Ölbade auf 130—140° und trugen Jod in kleinen Portionen ein, bis dauernd violette Dämpfe sich entwickeln begannen. Nachdem mit dem Erwärmen bis zum Aufhören der Gasentwicklung fortgefahren war, wurde schliesslich die erkaltete rotbraune Schmelze in Wasser ausgekocht, und erwies sich ihr Rückstand, der aus Alkohol und Petroläther umkrystallisiert wurde, als reines Myricyljodid.

Auch sonst ist das Zusammenschmelzen fester Körper mit Jod bei Gegenwart von Überträgern für Jodierungs Zwecke sehr empfehlenswert. 20 g Phenylpropionsäure lieferten z. B. nach mehrmonatlichem Stehen mit Jod in einer Schwefelkohlenstofflösung nur 1,5 g Dijodid, während Additionsprodukte auf diesem Wege in kürzester Zeit Gewinnbar sind. So bekamen LIEBERMANN und SACHSE,¹ als sie die Säure mit molekularen Mengen Jod und etwas **Eisenjodür** ca. eine Stunde auf 140—145° erhitzten, leicht und schnell Dijodphenylpropionsäure, und das entsprechende Produkt der Behenolsäure bildet sich schon bei 100°.

Joddurol, dessen zeitraubende Darstellung auf nassem Wege schon erwähnt ist, erhält man ebenfalls in kurzer Frist, wenn man Durol mit Jod unter allmählichem Zutragen von Quecksilberoxyd, bis das Halogen verbraucht ist, zusammenschmilzt.²

Außer dem Phosphor benutzt man als Jodüberträger auch noch **Eisenjodür**, während Aluminiumjodid und Eisenchlorid wenig brauchbar sind.

Wie LOTHAR MEYER'S³ Versuch zeigt, erfolgt die Einwirkung von Jod auf Benzol in Gegenwart dieses Katalysators im Einschlußrohr wahrscheinlich nach der Gleichung



Der Verlauf der Reaktion ist also kompliziert und scheint noch wenig sicher, und GUSTAVSON⁴ hat speziell die

¹ B. 24. 4113. — ² B. 25. 1523. — ³ Ann. 231. 195.

⁴ B. 9. 1607.

geringe Brauchbarkeit des Aluminiumjodids für unseren Zweck festgestellt.

Das wasserfreie Eisenjodür haben LIEBERMANN und SACHSE¹ auch für Jodierung auf nassem Wege verwendet. Etwa 10%, desjenigen, vom Gewichte der verwendeten Propiolsäure gerechnet, einer kalten Schwefelkohlenstofflösung dieser, die zugleich die nötige Menge Jod enthielt, zugesetzt, genügten, um nach 24 Stunden bereits 3,5 g Jodid zu bilden, während in 10 Tagen die Umwandlung so gut wie vollständig war.

Nach NEUMANN² ist die Schwefelsäure insofern ein Überträger, als es mit ihrer Hilfe gelingt, von manchen monosubstituierten zu disubstituierten Jodderivaten zu kommen. Zu 50 g konzentrierter Schwefelsäure fügte er 50 g Jodbenzol und erwärmte das Gemenge unter öfterem Schütteln 2 Stunden auf 170°. Das beim Erkalten erstarrte Reaktionsgemisch wurde mit Wasser gewaschen, und nach der nötigen Reinigung ergab sein Rückstand 20 g reines Paradijodbenzol, dessen Entstehung die Gleichung



ausdrücken soll. Auch vom Jodtoluol und Jodphenol ausgehend wurden so Disubstitutionsprodukte erhalten.

HAMMERICH³ übergoss Jod-m-xylol mit der dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und ließ das Gemisch unter öfterem Schütteln 6 Wochen stehen. Darauf wurde die überschüssige Schwefelsäure vom Bodensatz getrennt, letzterer mit Wasser ausgewaschen, mit unterschwefligsaurem Natrium entfärbt und im Vacuum destilliert, was zur Gewinnung des Dijodxylols führte.

Vorzügliche Ausbeuten an jodierten Phenolen erhält man jedenfalls nach dem Verfahren von MESSINGER und VORTMANN.⁴ Erwärmt man nach ihnen eine alkalische Phenollösung auf 50—60° und fügt einen gehörigen Überschufs von Jod hinzu (8 Atome Jod auf 1 Mol. Phenol in 4 Mol. Kaliumhydroxyd gelöst), so fällt ein dunkel

¹ B. 24. 4113. — ² Ann. 241. 37. — ³ B. 23. 1635.

⁴ B. 22. 2312 u. D. R. P. 61575.

ter Niederschlag, der sich grösstenteils in Kalilauge st. worauf durch Fällung mit Säuren Trijodphenol $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_3\text{O}$ gewonnen wird. Thymol geht hierbei in die Dijodverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{J}_2\text{O}$ über.

Sehr merkwürdig ist, daß eine geringe Abänderung dieses Verfahrens dahin führt, daß die Jodierung nicht nur im Kern statthat, sondern sich auch auf den Hydroxylwasserstoff des betreffenden Phenols erstreckt.

Man erhält z. B. Jodthymoljodid,¹ indem man entweder zu einer wässerigen Lösung von Jod in Jodalkalien eine alkalische Lösung des Phenols bei 10—30° fließen läßt, oder zu dessen alkalischer Lösung Jod frei machende Mittel wie Chlor, Chlorkalk, Natriumhyposulfit setzt. In derselben Weise lassen sich auch Jodsalicylsäurejodid² und ähnliche Verbindungen gewinnen.

Alle Alkaloide addieren direkt Jod (ebenso Chlorjod siehe weiterhin), wenn man Lösungen der Salze der Alkaloide mit der entsprechenden Menge Jodes in Jodkalium gelöst versetzt; JÖRGENSEN³ erhielt sogar Tarkoninheptajodid $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{J}_7$. Auch Tetrammoniumbasen zeigen diese Eigenschaft, wie das Teträthylammoniumtrijodid MARQUARTS⁴ beweist. EINHORN⁵ fällte das von ihm in Lösung erhaltene Anhydroecgonin mit in Jodwasserstoff gelöstem Jod geradezu quantitativ als Perjodid.⁶

Auch den Metallverbindungen der Säureamide scheint nach TAFEL und ENOCH⁷ diese Additionsfähigkeit eigen zu sein. So gewannen sie Acetamidquecksilberjodid $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{HgJ}_2$ und ähnliche Verbindungen.

¹ D. R.-P. 49739. — ² D. R. P. 52833.

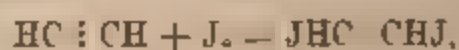
³ J. pr. Ch. 109. 433. — ⁴ J. pr. Ch. 110. 433.

⁵ B. 20. 1221.

⁶ Es mag an dieser Stelle noch mitgeteilt werden, daß Alkaloide auch Wasserstoffpolysulfid addieren. Versetzt man z. B. nach SCHMIDT (Ar. 25. 149) eine mäßig warme alkoholische Lösung von Berberinchlorhydrat oder -sulfat mit gelbem Schwefelammonium, scheiden sich alsbald braune Krystalle eines Berberinpolysulfids $(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4)_2\text{H}_2\text{S}_6$ aus, und Strychnin liefert unter denselben Bedingungen $(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{S}_6$.

⁷ B. 23. 1552.

Durch Addition von Jod an ungesättigte Körper gelangt man natürlich auch sonst zu jodierten Verbindungen; an dreifache Bindungen gelingt es aber nicht, 2 Atome heranzubringen. Leitet man also z. B. Acetylen mit Jod versetzten absoluten Alkohols, so erhält man nur Acetylendijodid



und erhitzt man Propargylsäure¹ $\text{CH} \vdash \text{C} \cdot \text{COOH}$ mit der molekularen Menge Jod selbst in Chloroformlösung 6 Stunden auf 100°, so bekommt man doch nur Dijodakrylsäure $\text{CHJ} \cdot \text{CJ} \cdot \text{COOH}$.

Vermittelt der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Diazokörper kommt man allgemein zu jodsubstituierten Produkten, wie schon GRIESS angegeben hat.



GABRIEL und HERZBERG² z. B. erwärmten das Nitroder o-Diazozimmtsäure mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, allmählich und filtrierten nach erneutem Wasserzusatz nach Beendigung der Stickstoffentwicklung. Die vom ausgeschiedenen Jod herrührende Färbung nahmen sie durch etwas Natriumhyposulfit fort. Durch Umkrystallisieren erhielten sie die Jodzimmtsäure $\text{JC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{COOH}$ rein.

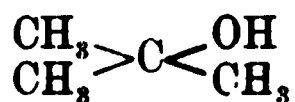
Manches Mal verläuft diese Reaktion geradezu überraschend glatt, so z. B. in dem Falle, als HÄHLE,³ sich an eine Angabe von SCHMITT⁴ haltend, Nitrodiazophenylchlorid mit Jodwasserstoff behandelte. Da bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion zu heftig verlief, trug er die Diazoverbindung allmählich in die entsprechende Menge eiskalter Jodwasserstoffsäure ein. Nach Austreibung des letzten Restes an Stickstoff aus der Flüssigkeit durch Erwärmen fiel dann das Nitrojodphenol auf Wasserzusatz fast quantitativ aus. Zu jodierten

¹ B. 24. 4120. — ² B. 16. 2037. — ³ J. pr. Ch. 151. 72.

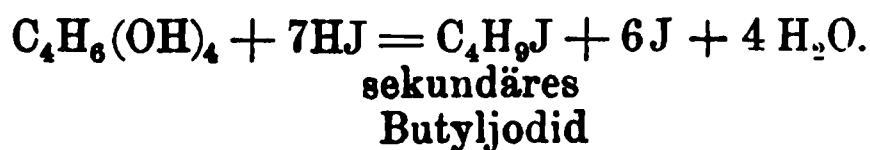
⁴ B. 1. 68.

örpern gelangt man natürlich auch nach dem SAND-
EYERSchen oder GATTERMANNSchen Verfahren¹ (siehe
e Abschnitt „Chlorieren“ und „Bromieren“). Letzterer
erwendete zur Gewinnung von Jodbenzol aus Anilin
ie Materialien in folgender Menge: 31 g Anilin, 200 g
onzentrierte Schwefelsäure, 200 g Wasser, 23 g Natrium-
itrit, 126 g Jodkalium und 40 g Kupferpulver. Die
Ausbeute von 48 g Jodbenzol entsprach 70% der Theorie.

Höhere, sowie sekundäre und tertiäre Alkohole geben
eim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure direkt jodierte
Produkte. So leiteten FREUND und SCHÖNFELD² in den
auf dem Wasserbade erhitzten Oktylalkohol — in der Kälte
war die Einwirkung ungenügend — Jodwasserstoffsäure,
die rasch absorbiert wurde, so lange ein, bis sie sich in
Form einer gelben Schicht am Boden zu sammeln anfang,
und die Flüssigkeit stark zu rauchen begann. Das nicht
umgesetzt flüchtige Jodid wurde nur durch Schütteln mit
Natriumbisulfit entfärbt und eine Ausbeute von 180 g
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$ aus 100 g Alkohol erhalten. Aus
tertiärem Butylalkohol



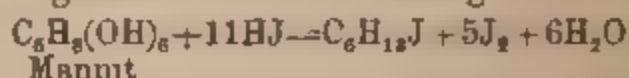
bildet sich, wenn man ihn mit Jodwasserstoffgas sättigt
oder mit stärkster rauchender Jodwasserstoffsäure schüttelt,
nach BUTLEROW³ tertiäres Butyljodid, welches mit Ätzkali
oder zweifach-schwefligsaurem Kalium bis zur Entfärbung
behandelt und durch Destillation gereinigt wird. Auch
Glycerin wird nach ERLÉNMEYER⁴ durch Kochen mit
Jodwasserstoff im Überschuss in Isopropyljodid übergeführt.
Bemerkt sei, daß beim Kochen mehratomiger Alkohole
mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure überhaupt stets ein
sekundäres Jodid sich bildet, also Erythrit z. B. sekundäres
Butyljodid liefert.



¹ B. 23. 1222. — ² B. 24. 3354. — ³ Ann. 144. 5.

⁴ Ann. 126. 305.

Jodierte Alkohole lassen sich also auf diesem Wege nicht darstellen, weil die Jodwasserstoffsäure sogleich die Hydroxylgruppen angreift; man erhält an ihrer statt eben jodierte Kohlenwasserstoffe. Es sei in der Beziehung noch die Darstellung des Hexyljodids nach MUNSCHÉ¹ angeführt, der die Jodwasserstoffsäure teilweise während des Prozesses aus Jod und Phosphor in Gegenwart von Wasser bereitet, was sogar eine Verwendung des durch den Prozess regenerierten Jods ermöglicht



In einer tubulierten Retorte wurden je 200 g Jod und 100 g wässriger Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) übergossen, und ward so viel von 90 g rotem Phosphor hinzugegeben, bis die Mischung eben entfärbt war. Jetzt wurde unter mäßigem Erwärmen auf dem Sandbade der übrige Phosphor, abwechselnd mit Portionen Mannit (120 g), zugegeben. Nachdem $\frac{2}{3}$ eingetragen waren, wurde der Rest des Mannits und Phosphors mit der inzwischen neben Hexyljodür überdestillierten Jodwasserstoffsäure zugefügt. Das erhaltene Jodür wurde zuerst mit Wasserdampf, hernach für sich destilliert. Die Ausbeute soll eine gute sein.

LESER² verfuhr zur Darstellung des Orthoxylilendijodids $\text{C}_8\text{H}_8\text{J}_2$ so, daß er Phtalalkohol mit rauchender wässriger Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor kochte. Der verdünnten Lösung entzieht Äther alsdann das Jodür.

FRIEDLÄNDER und WEINBERG³ bedienten sich der Jodwasserstoffsäure zum Ersatz des Chlors durch Jod. Wahrscheinlich Py-1-Chlorchinolin durch Jodwasserstoff in Essig bei 240° durch Reduktion direkt in Chinolin übergeführt wird, gelang es ihnen durch Mäßigen der Reaktion das intermediär sich bildende Jodchinolin zu isolieren. Sie erhitzten zu dem Zwecke Chlorchinolin mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und etwas amorphem Phosphor 3 Stunden auf 140—150°. Beim Erkalten schieden sich aus dem Rohrinhalt Krystalle von jodwasserstoffsauerm Jodchinolin aus.

¹ Dissertat. Jena 1890. — ² B. 17, 1826 — ³ B. 18, 150

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß, wenn man von halogenhaltigen Diazokörpern ausgeht, die Jodwasserstoffsäure zu gemischt halogenisierten Körpern führen kann, wie es in den entsprechenden Fällen die Chlor- und Bromwasserstoffsäure ebenfalls zu bewirken im stande ist. Als SILBERSTEIN¹ z. B. eine wässrige Lösung des Tribromdiazobenzolnitrats mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure versetzte, schied sich unter stürmischer Stickstoffentwicklung Tribromjodbenzol $C_6H_2Br_3J$ aus.

Die Jodwasserstoffsäure führt auch durch **Anlagerung an ungesättigte Körper** zu jodhaltigen Verbindungen und vereinigt sie sich mit derartigen Substanzen bei weitem leichter als die Brom- oder Chlorwasserstoffsäure.

So verfuhr MARKOWNIKOFF² zur Darstellung des Jodpropylalkohols C_3H_7JO folgender Art: Propylenoxyd $CH_3CH=CH_2$ wurde mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, Jodwasserstoff nur an die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet und letztere, sobald sie eine stark saure Reaktion angenommen hatte, mit noch mehr Wasser verdünnt. In Folge dessen schied sich der Jodpropylalkohol ab, der durch Destillation im wasser verdünnten Raume gereinigt wurde. Wenn möglich, wird man den betreffenden Körper in Eisessig lösen, die Jodwasserstoffsäure im gleichen Lösungsmittel gelöst zugeben, auch vielleicht erwärmen, worauf dann beim Eingießen in Wasser meist das Additionsprodukt sofort zu fallen wird.

LIPPMANN³ kam direkt von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu jodierten Alkoholen (Jodhydrinen) durch Anlagerung von **unterjodiger Säure** im Entstehungsmomente. Löst man z. B. Jod in Gegenwart von Quecksilberoxyd und Amylen in Chloroform auf, so kann man aus dem Chloroform ein schweres Öl erhalten, welches jedoch ein Gemisch verschiedener Jodhydrine ist.

¹ J. pr. Ch. 135, 119. — ² Z. Ch. 1870, 423 — ³ Cr 53, 968.

MELIKOFF erhielt durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf das trockene Kaliumsalz der Glycidsäure (Oxyakrylsäure) jodmilchsaures Kalium.

Durch Addition von **Chlorjod** oder Bromjod kommt man zu gemischt halogenisierten jodhaltigen Körpern.

DITTMAR¹ rühmt speziell seine Anlagerungsfähigkeit an Alkaloide, und soll die Zahl der angelagerten Halogengruppen im allgemeinen der Zahl der Pyridinkerne, die man in der betreffenden Pflanzenbase anzunehmen hat, entsprechen. Seine Chlorjodlösung stellt er sich aus einer Mischung von Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure, oder durch Einleiten von Chlor auf in Wasser suspendiertes Jod her.

Das Chlorjod als Jodierungsmittel durch Substitution hat zuerst BROWNE² versucht. Ausführlicher damit gearbeitet hat dann STENHOUSE,³ der aber fand, daß das Chlor manchmal in der Art wirkt, daß es Jod in die Verbindung einführt; in anderen Fällen wieder wirkt das Chlor, wie wenn es nicht in Verbindung wäre, und das Jod scheidet sich ab, ohne an der Einwirkung teilzunehmen.

MICHAEL und NORTON⁴ erklärten es in neuerer Zeit wieder als ein für die Darstellung der Jodverbindungen gut geeignetes Reagens. Sie stellten es durch Überleiten eines trockenen Chlorstroms über Jod dar, bis das Gewicht des letzteren um etwas weniger als die berechnete Menge zugenommen hatte.

Löst man nach ihnen Acetanilid⁵ in viel Eisessig und giebt Chlorjod zu, so setzt sich viel Jodacetanilid ab und der Rest fällt auf Wasserzusatz. Ausbeute 89—90% an Parajodacetanilid.

Sie lösten auch Anilin im mehrfachen Volumen Eisessig, leiteten 2 Mol. Chlorjod dampfförmig ein und kamen zum Dijodanilin. Auf eine Lösung von Anilin in verdünnter Salzsäure ließen sie alsdann ebenfalls 3 Mol. Chlorjod wirken. Ausbeute 15% der theoretischen an Trijodanilin.

¹ B. 18 1612. — ² Journ. chem. soc. 2. 2 227.

³ Ann. 134. 219. — ⁴ B. 9 1752. — ⁵ B. 11 108.

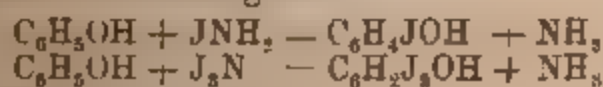
VÖLKER¹ löste 96 g festes Dreifachchlorjod in einem Liter Wasser und gab 48 g Aceton zu, erwärmte bis 50°, worauf starke Trübung eintrat und sofort wieder abgekühlt wurde. Das abgeschiedene Öl enthielt Dijodaceton. Aus 5225 g JCl₃ und 2600 g Aceton erhielt er 1020 g von diesem als Rohprodukt nach umständlicher Reinigung. Aus den Nebenprodukten schloß er auf folgende Umsetzungsgleichung



GREEN² ließ Chlorjod auf mit Aluminiumchlorid versetztes Benzol wirken und erhielt Jodbenzol nebst höher jodierten Produkten.

Jodphosphonium und Äthylenoxyd geben nach GIRARD³ Äthylenjodid und Phosphorwasserstoff.

WILLGERODT hat im **Jodstickstoff** einen die Phenole nicht nach den Gleichungen



jodierenden Körper gefunden und bei der Ausarbeitung des Verfahrens die Darstellung des freien Jodstickstoffs vorgegangen.⁴

Zur Darstellung von Monojodthymol wurden 5 g Thymol in 6 cem Ammoniak + 2 cem Alkohol gelöst und darauf 8,5 g Jodpulver allmählich zugegeben. Auf Wasserzusatz fällt alles entstandene Jodthymol aus, dessen Ausbeute etwa 45% der Theorie beträgt. Disubstituiertes Produkt kann nach dem Verfahren nicht erhalten werden. Jodiert man dagegen Orthokresol, so wird vorzüglich Dijodkresol gebildet. Versuche mit mehratomigen Phenolen sind fehlgeschlagen. Temperaturerhöhung ist bei der Reaktion zu vermeiden, weil sonst Verharzung eintritt.

Der Ersatz von Chlor durch Jod kann auch durch Einwirkung von **Bortrijodid**, **Jodcalcium**, **Jodnatrium** (**Jodkalium**), **Jodsilber** erreicht werden.⁵

¹ Ann. 192 90 — ² Cr. 90. 40. — ³ Cr. 101. 478.

⁴ J. pr. Ch. 147. 290.

⁵ Die ersten derartigen Versuche rühren von PERKIN und STREPPA (Ann. 112. 125) her.

Das Bortrijodid führt nach MOISSAN¹ Chloroform, wenn man es mehrere Tage mit ihm stehen läßt, in Jodoform über, und verwandelt mit Leichtigkeit Tetrachlorkohlenstoff in den nach anderen Verfahren kaum erhaltbaren Tetrachlorkohlenstoff.

LOTHAR MEYER² hat dann den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Verbindungen auf das ausführlichste untersucht und schließlich fand SPINDLER³ im wasserhaltigen Jodcalcium, das nicht ganz 4 Moleküle Kristallwasser enthält (wasserfreies ist ohne Wirkung), ein Mittel mit dem, wie es scheint, in allen gechlorten und gebromten organischen flüssigen Verbindungen die beiden anorganischen Halogene durch Jod ersetzt werden können. Leider beeinträchtigen die Langwierigkeit und die oft schlechten Ausbeuten den Wert des Verfahrens.

Dieses besteht darin die umzusetzende Flüssigkeit unter Ausschluss jeder sonstigen Feuchtigkeit, in einem trockenen Einschmelzrohr mit dem Jodcalcium während 120 Stunden einer Temperatur von 70—75° auszusetzen.

Von 1,35 g Chloroform, die in der angegebenen Weise mit 5 g Calciumjodid behandelt wurden, waren 17% in dieser Zeit in Jodoform übergegangen, von 2 g Tetrachlorkohlenstoff 14,4%, doch wird bei dieser Umsetzung bei längerer Dauer der Einwirkung quantitativ. Vom Äthylenchlorid setzen sich 86% um.

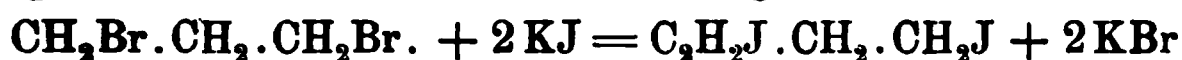
Das Jodnatrium ist für derartige Umsetzungen dem Kaliumsalz vorzuziehen, weil es selbst in starkem Alkohol leicht löslich ist. LIEBIG und WÖHLER⁴ erhielten durch Destillation von Benzoylchlorid mit Jodkalium Benzoyljodid, ein Verfahren, welches bis heute wohl der einzige Weg zur Gewinnung von Säurejodiden bis jetzt ist.

¹ Cr. 113. 19.

² Eine Zusammenstellung aller in dieser Beziehung in der Litteratur bis dahin beschriebenen Versuche findet sich in *Ann.* 225. 166—170.

³ *Ann.* 231. 258 — ⁴ *Ann.* 3. 266.

Nach PERKIN¹ wird in Alkohol gelöstes Trimethylenbromid, mit einem Überschufs von Jodkalium (Jodnatrium würde also jedenfalls die Reaktion erleichtern) behandelt, fast quantitativ nach der Gleichung



in das Jodid umgewandelt. Und so wird es viele Fälle, in welchen die direkte Gewinnung jodierter Verbindungen schwierig oder kaum möglich ist, geben, in denen man sich auf diese Weise helfen kann. So fand HENRY² die Methode am zweckmässigsten zur Darstellung des Propargyljodürs $\text{CH}:\text{C}.\text{CH}_2\text{J}$, indem er Natriumjodür in äthylalkoholischer Lösung auf $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$ wirken ließ.

Nach ihm³ scheinen methylalkolische Lösungen dieses Salzes aber noch wirksamer zu sein. Methylchlorid soll durch diese in einer Druckflasche geradezu quantitativ in Methyljodid übergeführt werden.

Als CLAUS⁴ s-Dichlorhydrin mit etwas mehr als 2 Molekülen Jodkalium in einer zur vollständigen Lösung hinreichenden Menge Wasser im Salzbad erhitzte, bekam er das gesuchte Dijodhydrin.

Und DEMUTH und MEYER⁵ kamen zum lang gesuchten Jodalkohol, indem sie 25 g Äthylenchlorhydrin $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClOH}$ mit 50 g fein gepulvertem Jodkalium zu einem dünnen Brei anrührten und diesen unter öfterem Umrühren 24 Stunden im Wasserbade erhitzen. Nachdem das Gemisch hierauf an der Pumpe abgesogen und der Rückstand mit Äther gewaschen war, wurde das Filtrat mittelst Natriumhyposulfitlösung entfärbt, und die abgehobene ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Das Jodhydrin $\text{C}_2\text{H}_4\text{JOH}$ hinterblieb nach dem Abdestillieren des Äthers als schwach rötliches Öl. 25 g Chlorhydrin gaben 25 g desselben.

Im Anschluß an die besprochenen Chlorierungs-, Bromierungs- und Jodierungsmethoden soll hier noch bemerkt werden, daß die für weitere Umsetzungen so

¹ B. 18. 221. — ² B. 17. 1132. — ³ B. 24. R. 74.

⁴ Ann. 168. 24. — ⁵ Ann. 256. 28.

viel verwendeten drei nahe verwandten Körper **Chlor- Brom- und Jodäthyl** sich durchaus nicht immer gleich verhalten, obgleich die beiden letzteren gemeinhin als von fast ganz gleicher Brauchbarkeit angesehen werden.

So wird eine alkoholische Lösung von Chloräthyl selbst beim Kochen mit Silbernitratlösung nicht verändert, während Bromäthyl unter diesen Umständen Salpetersäureäthylester nebst AgBr liefert.

FISCHER fand, daß ein Gemisch von gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Jodäthyl sich nach einiger Zeit von selbst erwärmt, und die Einwirkung bei größeren Mengen so heftig wird, daß die ganze Masse unter explosionsartiger Gasentwicklung zersetzt wird. Beim Erhitzen eines Gemenges von gleichen Molekülen Basis und Bromäthyl aber am Rückflusskühler wird die Reaktion ohne Gefahr in wenigen Stunden zu Ende geführt, und nach beendigter Reaktion erstarrt die Lösung zu einem Magma von Krystallen. V. MEYER² teilt mit, daß beim Propylieren des Benzylcyanids Brompropyl gar nicht, Jodpropyl dagegen sehr leicht alkylierend auf das Benzylcyanid einwirkt.

Von HENRY³ liegen ausführliche Untersuchungen über die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Halogene in den gemischten Haloidäthern (es sei hier auch an die Synthese des Taurins mittelst Äthylenchlosobromids⁴ durch JAMES erinnert) vor.

Bei der Gelegenheit sei auch gestattet darauf hinzuweisen, daß Kalium und Natrium sich nicht immer identisch bei ihrer Einwirkung auf organische Körper erweisen. Wie verschieden ihr Verhalten gegen eine Substanz sein kann, geht aus der Mitteilung von MERZ und WEITH⁵ hervor, wonach sich Natrium jahrelang in trockenem Brom aufbewahren läßt, ja mit ihm auf 200° erhitzt werden kann, ohne viel korrodiert zu werden, während Kalium, wenn es in selbst auf diesem Wege

¹ B. 9 885. — ² Ann. 250. 153. — ³ B. 16. 1366.

⁴ J. pr. Ch. 128. 351 ⁵ B. 6. 1518.

trocknetes Brom geworfen wird, sofortige Entzündung und heftige Explosion veranlaßt.

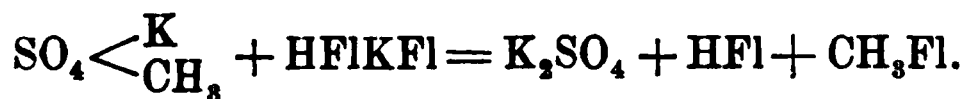
Fluorierung.

REINSCH¹ ist der erste gewesen, der sich ernstlich mit der Darstellung fluorhaltiger organischer Verbindungen beschäftigte. Bereits im Jahre 1840 versuchte er durch Einleiten von Fluorwasserstoffgas in absoluten Alkohol Fluoräthyl darzustellen, vermochte aber diese gasförmige Verbindung nicht zu charakterisieren.

Die vollkommene Indifferenz der wässerigen Fluorwasserstoffsäure gegenüber vielen organischen Verbindungen zeigte STÄDELER,² von dem auch der Vorschlag zu ihrer Aufbewahrung in Guttaperchaflaschen herrührt.

REINSCH warnt schon vor der heftigen Einwirkung der fluorwasserstoffhaltigen organischen Flüssigkeiten auf die Haut, die namentlich unter den Nägeln kaum erträgliche langandauernde Schmerzen verursacht, die er nur durch Eiskühlung mildern konnte.

FREMY³ hat dann das gasförmige Fluormethyl und Fluoräthyl durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kalium mit saurem flusssauren Kalium dargestellt



Die Umsetzung verläuft jedenfalls komplizierter, denn als SEUBERT⁴ Fluoräthyl nach dieser Methode darstellte, mußte er es von der bis zu 25% beigemischten Kohlensäure durch Ätzkali befreien.

BORODINE⁵ destillierte Benzoylchlorid mit dem sauren Kaliumsalz aus einer Platinretorte und erhielt so das Benzoylfluorid als eine bei 161° siedende das Glas wenig angreifende Flüssigkeit.

Geradezu auffällig ist, daß erst seit kurzem das Fluorsilber zu derartigen Umsetzungen herangezogen

¹ *J. pr. Ch.* 19. 314. — ² *Ann.* 87. 137. — ³ *Cr.* 38. 393.

⁴ *B.* 18. 2646. — ⁵ *Repert. de chim.* 1862. 336.

worden ist; dieses liefert, wie man von vornherein annehmen konnte, Fluorverbindungen mit Leichtigkeit.

So erhielt MOISSAN¹ Fluoräthyl, als er Jodäthyl langsam auf Fluorsilber fließen ließ. Das entweichende Gas befreite er vom mitgerissenen Jodäthyl in der Weise, daß er es erst durch eine auf -20° abgekühlte Röhre hernach nochmals über Fluorsilber leitete.

MESLANS² brachte 1 Teil Chloroform, 2 Teile Jodform und 1 Teil Fluorsilber in einen mit Eis gekühlten Kolben. Beim Anwärmen begann eine Gasentwicklung. Das Gas wurde ebenfalls auf -23° abgekühlt, und wiederum über erwärmtes Fluorsilber und hierauf über Kautschuk zur Fortnahme des Chloroformdampfes geleitet. Nachdem ihm durch Kupferchlorür noch Kohlenstoff entzogen war, erwies es sich als reines Fluoroform.

In ähnlicher Weise stellte CHABRIÉ³ das eben gasförmige Methylenfluorid CH_2F_2 aus Methylenchlorid

Häufig wird auch die Einwirkung der wässrigen Flußsäure auf Diazoverbindungen verwendet. So stellte LENZ⁴ durch Kochen der Diazobenzolsulfosäure mit Fluorbenzolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{FISO}_3\text{H}$ dar.

EKBOM und MAUZELIUS⁵ lösten Naphtylamin in Wasser. Erwärmen in starker Flußsäure und gaben eine Lösung als genügende molekulare Menge in wenig Wasser gelöst. Kaliumnitrits zu, worauf unter lebhafter Gasentwicklung die Bildung des Fluornaphtalins vor sich ging.

SCHMITT und GEHREN⁶ haben dann durch Zersetzen von jedesmal 10–15 g Diazoamidosäure mit 200 ccm stark rauchender Flußsäure in einer geräumigen Platin- oder Glaschale nach der Gleichung



Fluorbenzoesäure erhalten. Auch sie warnen vor Schmerzen in den Fingerspitzen, die sie dadurch mildern, daß sie diese von Zeit zu Zeit in Natronlauge baden.

¹ Cr. 107. 260 u. 1155. — ² Cr. 110. 717.

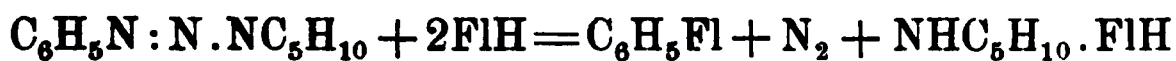
³ Cr. 110. 1202. — ⁴ B. 12. 581 — ⁵ B. 22. 1846

⁶ J. pr. Ch. 109. 395.

Ebenso erhielt MAUZELIUS¹ durch Eintragen von α -Diazonaphtalinsulfosäure in erwärmte 50%ige Flußsäure leicht die Fluornaphtalinsulfosäure.

Fluorierte Kohlenwasserstoffe soll man nach den Untersuchungen von PATERNO und OLIVERI durch Zerlegung der Salze der Diazoverbindungen mit Flußsäure nicht erhalten können. (Siehe weiterhin.) WALLACH² hat aber in der Zerlegung der Diazoamidoverbindungen einen Weg gefunden, auf dem sich diese leicht und in reichlicher Menge gewinnen lassen.

Vermischt man z. B. eine wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid mit wässriger Piperidinlösung, so erhält man quantitativ Benzoldiazopiperidid. Übergießt man die lufttrockene zerriebene Verbindung mit konzentrierter Flußsäure, so tritt bald stürmische Reaktion ein, und nach der Gleichung



bildet sich Fluorbenzol. Wegen der Leichtflüchtigkeit des Fluorbenzols ist ein mit guter Kältemischung umgebener Schlangenkühler zu verwenden, dessen Ende durch eine Glasröhre in Quecksilber taucht, und wegen der heftigen Einwirkung verarbeitet man nicht mehr als 10 g Benzoldiazopiperidid auf einmal, die mit 20—30 ccm Säure übergossen werden.

EKBOM und MAUZELIUS³ erhielten neuerdings Fluornaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Fl}$, als sie α - oder β -Naphtylamin in einer Platinschale in starker Flußsäure lösten, und dazu eine mehr als zur Diazotierung genügende Menge in wenig Wasser gelösten Kaliumnitrits setzten. Neben teerigen Produkten bildet sich unter lebhafter Gasentwicklung Fluornaphtalin, welches sie nach Neutralisation mit Natriumkarbonat und Behandlung mit Natronlauge zur Trennung von Naphtolen mit Wasserdämpfen übertrieben.

JACKSON und HARTSHORN⁴ kamen zu Difluorbenzoesäure $\text{C}_6\text{H}_3\text{Fl}_2\text{COOH}$, als sie Chromhyperfluorid auf

¹ B. 22. 1844. — ² Ann. 235. 258. — ³ B. 22. 1846.

⁴ B. 18. 1993.

trockene Benzoesäure wirken ließen. Diese bedeckte dabei mit einer schwarzen Kruste, von welcher die Benzoesäure durch Ausziehen mit Soda getrennt werden kann. Das Chromhyperfluorid stellten sie aus 100 g rauchender Schwefelsäure, 60 g Kaliumdichromat und 100 g Flussspat dar.

Darstellung von Salzen.

Die Gewinnung von Salzen aus Säuren oder Basen kann in so mannigfacher Weise erfolgen, daß es nicht möglich ist eine auch nur annähernd vollständige Zusammenstellung der Methoden liefern zu wollen. Dazu kommt, daß ein Teil derselben allgemein bekannt, ja gerade selbstverständlich und deshalb zu besprechen unnötig ist.

Alle wasserunlöslichen **Säuren** lassen sich natürlich durch Zugabe von Natronlauge, Kalilauge oder mit schwindenden Ausnahmen von Ammoniak in Lösung bringen. Nur selten wird man an des letzteren Stelle organische Substitutionsprodukte verwenden, wie z. B. KLEEBER in einem Falle Phenylhydrazin benutzte. In starker Salzsäure oder Natronlauge sind aber viele solche Salze schwer löslich.

Hat man Säuren als solche in Wasser gelöst, so wird man sie mittelst Alkalien in die entsprechenden Salze überführen können. Einen Überschufs an Säure oder Barytwasser entfernt man durch nachträgliches Einleiten von Kohlensäure. Kennt man ihre Menge, so kann man durch Zugabe der theoretisch nötigen Quantität direkt ein neutrales Salz hinarbeiten, ist sie unbekannt, und treibt man die Säure mit Kohlensäure aus, so wird man durch Zusatz von in Wasser unlöslichen Karbonaten und Durchschütteln zu neuen Lösungen kommen. Als solche Karbonate dienen Bariumkarbonat, Calciumkarbonat, aber ebensogut wie auch Bleikarbonat, Silberkarbonat etc. in Anwendung gebracht. Löst die Säure Oxyde, so kann auch Kupferoxyd, feuchtes Silberoxyd etc. verwendet werden.

Kaliumkarbonat oder Natriumkarbonat eignen sich weniger für den Zweck, da, wenn man nicht mit titrieren

¹ Ann. 263 285.

Lösungen arbeitet, es schwer ist genau den Sättigungspunkt zu treffen.

Das Verhalten der Lösungen gegen Lackmus etc. kann nicht immer ausschlaggebend sein, ja OST¹ fand geradezu, daß die sauren Salze der Pyromekonsäure von der Formel $C_5H_3O_2 \cdot OM + C_5H_3O_2 \cdot OH$ alkalisch reagieren, und PINNER und WOLFFENSTEIN² teilen mit, daß ein von ihnen erhaltenes Oxynikotin trotz schwach saurer Reaktion die Eigenschaften einer Base besitzt.

Die wasser-, alkohol-, äther- etc. löslichen **Basen** kann man durch Säurezusatz (Kohlensäure reagiert aber mit den meisten nicht, und die Beobachtung BAMBERGERS,³ daß das Tetrahydrochinolin ein Karbonat bildet, ist eine durch die Hydrierung veranlaßte Ausnahme) in die entsprechenden neutralen und bezw. sauren Salze überführen. So erhielt BERNTHSEN⁴ das neutrale Sulfat des Amidodimethylanilins, indem er zu dessen ätherischer Lösung vorsichtig die berechnete Menge einer ätherischen Lösung von konzentrierter Schwefelsäure setzte. Das neutrale Salz fiel sofort aus, während überschüssige Säure zur Entstehung des schlecht krystallisierenden sauren Salzes Veranlassung giebt.

Schwefelsäure ist in derartigen Fällen der Salzsäure vorzuziehen, weil, während die Sulfate meist gut krystallisieren, die Salze der letzteren oft zur Braunfärbung neigen.

LELLMANN⁵ hat ein Verfahren angegeben, nach dem die Affinitätsgrößen sehr vieler organischen Basen ermittelt werden können, und von FUCHS⁶ ist ebenfalls eine solche Methode ausgearbeitet worden.

Wasserlösliche Salze werden häufig durch Alkohol u. s. w. gefällt. Salzsaure Salze stellt man auch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut ätherische oder benzolische⁷ Lösung der Basen dar, aus der sie sich dann meist direkt ausscheiden. Viele salzsaure Salze sind

¹ J. pr. Ch. 127. 183. — ² B. 24. 64. — ³ B. 22. 354.

⁴ B. 16. 2235. — ⁵ Ann. 263. 286. — ⁶ M. Ch. 9. 1132.

⁷ Ann. 256. 290.

aber auch in starker Salzsäure unlöslich und konnte deshalb aus ihrer wässrigen Lösung durch fortgesetztes Einleiten von salzsaurem Gas gewonnen werden, oder fallen, wenn man ihre mit überschüssiger Salzsäure versetzten Lösungen im Wasserbade eindampft, mit zunehmender Konzentration derselben allmählich aus.

Manche organischen Säuren liefern nach Art der Kohlensäure mit schwachen Basen keine Salze. ALTMANN¹ suchte sich in dem Falle so zu helfen, daß er z. B. die Zuckersäure in ihr Kaliumsalz überführte und dieses, um die Zersetzungsprodukte des zuckersauren Anilins kennen zu lernen, alsdann mit der theoretischen Menge salzsauren Anilins mischte und destillierte.

Viel dargestellt werden **Oxalate** und **Pikrate** der Basen, weil sie meist schwer löslich sind, resp. gut krystallisieren. Man neutralisiert z. B. die alkoholische Lösung einer Base mit einer alkoholischen Oxalsäurelösung und fällt das Oxalat mit Äther aus.

So gelang es MILLER und GERDEISSEN² das basische Kondensationsprodukt, welches man aus m-Phenylendiamin und Önanthol erhält, das sogar ein nicht-krystallisierendes Platindoppelsalz giebt, in Form seines Pikrates rein zu erhalten. Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung der öligen Base mit konzentrierter alkoholischer Pikrinsäurelösung, so scheidet sich nach längerem Stehen ein allerdings mit viel Öl durchtränkte Krystallmasse aus. Dieses abgeschiedene Pikrat kann durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisieren aus heißem Eisessig schließlich leicht in Form eines gelben Krystallmehls erhalten werden. Die aus diesem wieder in Freiheit gesetzte Base, das Dihexyldiamylphenanthrolin, konnte sogar ihrerseits alsdann aus Alkohol in schneeweißen Krystallen gewonnen werden.

Im allgemeinen sind Salze in heißem Wasser bekanntlich leichter löslich als in kaltem. Die merkwürdige Ausnahme ist wohl, wie JACOBSEN³ gefunden hat, daß

¹ *Dissertat.* Neisse 1874. — ² *B.* 24. 1732. — ³ *B.* 10. 859.

Paraldehydsäure Zink. Bei 0° lösen 100 Teile Wasser fast 10 Teile, bei 100° nur 0,735 Teile, bei 130° fast genau 10 Teile des Salzes. Etwas Ähnliches kommt auch bei schwerlöslichen Flüssigkeiten vor. So lösen nach KÉKULÉ¹ und ZINCKE¹ 100 Teile Wasser bei 13° 12 Teile Paraldehyd; bei 30° trübt sich die Lösung und bei 100° scheidet sich etwa die Hälfte desselben wieder aus.

Krystallwasserbestimmungen erfolgen meistens durch Erwärmen des betreffenden Salzes bis zum Austreiben desselben im Trockenschrank oder im luftverdünnten Raume. Letzterem, wenn angänglich, auch bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Krystallwasserverlust ist bei manchen Körpern mit Änderung der Farbe verbunden. So werden z. B. die hellblauen Nadeln des Paraazotoluolnaphtylaminsulfats² während des Erwärmens auf 105° unter Verlust von 1 Mol. Wasser grün.

JACOBSEN³ bestimmt den Krystallwassergehalt von Salzen durch Titration mit Normalnatronlauge; in entsprechender Weise könnte man mit Basen verfahren.

Die Bestimmung der Löslichkeit von Salzen ist nach PRICHT⁴ in vielen Fällen sehr geeignet über die Identität oder Verschiedenheit namentlich isomerer Verbindungen sich ein Urteil zu bilden. Bei Salzen z. B., bei denen Schmelzpunkts- oder Siedepunktsbestimmungen nicht anwendbar sind, bei welchen sehr oft die Krystallform nicht so ausgebildet ist, daß sie mit Leichtigkeit erkannt werden kann, und bei denen auch der Krystallwassergehalt ein wechselnder sein kann, bietet die Bestimmung der Löslichkeit nach ihm ein nicht gering zu schätzendes Kriterium.

Nach V. MEYER⁵ werden auf ihre Löslichkeit zu prüfende Substanzen in 50—60 ccm fassenden Reagensgläsern in heißem Wasser gelöst. Nach erfolgter Lösung werden die Reagensrohren in ein geräumiges Becher-

¹ Ann. 162. 145. — ² B. 12. 229. — ³ B. 15. 1854.

⁴ B. 8. 350. — ⁵ B. 8. 999.

glas mit kaltem Wasser gestellt, und wird ihr Inhalt scharfkantigen Glasstäben so lange heftig umgerührt, bis die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hat. Man läßt dann das Ganze zwei Stunden stehen, notiert die Temperatur des ebenfalls umgerührten Wassers im Becherglase, rührt den Inhalt der Reagensröhren nochmals mit den Glasstäben sehr heftig um, filtriert die für die Bestimmung erforderliche Menge durch trockenes Faltenfilter in einen mit dem Deckel gewogenen Tiegel und wägt die Flüssigkeit und dann den Abdampfungsstand, resp. bestimmt auf beliebige Art die Menge der der gewogenen Lösung enthaltenen Substanz.

Will man die Löslichkeit für heiß gesättigte Lösung bestimmen, so filtriert man die kochend heiß gesättigte Flüssigkeit durch ein in einen erwärmten Trichter brachtes aschefreies Faltenfilter in ein mit einem passenden Stopfen versehenes vorber im leeren Zustande genau gewogenes Kochfläschchen. Nach 3 bis 4 Stunden öffnet man den Verschuß, um etwaige Luftverdünnung auszugleichen, und wägt nun Flasche samt Inhalt. Hierauf wird die Lösung erst auf dem Wasserbade und dann im Trockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die abermalige Wägung ergiebt die Menge des in der kochenden Flüssigkeit gelöst gewesenen wasserfreien Salzes.

Zur Bestimmung des Gehalts an gelöster Substanz bei einer beliebigen Temperatur übergießt man das Salz mit einer bei der gewünschten Temperatur unzureichenden Menge des Lösungsmittels. Hierauf stellt man das Ganze in ein auf den gewünschten Grad gehaltenes Wasserbad und schüttelt während mehrerer Stunden öfters um. Das weitere Verfahren entspricht dem für gesättigte Lösung.

Häufig läßt sich auch der Wassergehalt der Salze aus der Elementaranalyse berechnen, was namentlich dann in Frage kommt, wenn Salze, bevor die Gewichtskonstanz des Rückstandes erzielt ist, sich zersetzen.

Viele wasserlösliche Salze sind, wie schon erwähnt, in Alkohol unlöslich und können durch Eingießen in

lösung in einen Überschuss von diesem abgeschieden werden. Der umgekehrte Fall ist recht selten. So erwähnt HEMILIAN,¹ daß das Bariumsalz der Methyltriphenylmetankarbonsäure in Wasser fast unlöslich ist, sich aber ziemlich leicht in kochendem 70%igen Alkohol löst und daraus krystallisiert erhalten werden kann; auch FRECKER² beobachtete schon, daß cholsaures Barium in Alkohol leichter als in Wasser löslich ist.

Alkohollösliche Salze können häufig durch Äther resp. Petroläther gefällt werden. Namentlich organische Salze schwerer Metalle pflegen kaum in diesen löslich zu sein, doch fand GUSSELOW³ bereits in den dreißiger Jahren, daß ölsaures Blei sich leicht in Äther löst.

Diese Ätherlöslichkeit scheint speciell sehr vielen Salzen der Ölsäurereihe zuzukommen. So ist nach KRAFFT und EDDIES⁴ das bromstearylensaure Barium nebst einigen Homologen ebenfalls in ihm löslich. Solche Salze eignen sich dann meist ausgezeichnet zu Trennungen.

Viele organische Basen und auch Alkaloide⁵ verbinden sich mit den Salzen schwerer Metalle zu in Wasser meist so gut wie unlöslichen Körpern. Schon HOFMANN⁶ fand, daß Kyanol (heute Anilin) in einer Auflösung von Kupfersulfat eine grüne krystallinische Fällung $(C_6H_5NH_2)_2CuSO_4$ giebt. SCHIFF⁷ stellte ein Doppelsalz des Äthylanilins mit Quecksilberchlorid dar. Von Chinolin mag erwähnt sein, daß es mit einer alkoholischen Lösung von Kobaltchlorür sich zu $CoCl_2 \cdot 2C_9H_7N$ vereinigt.⁸

Die Schwerlöslichkeit solcher Doppelverbindungen in Wasser giebt manchmal die beste Methode zur Gewinnung der betreffenden Base ab. So gewann KOSSEL⁹ das Hypoxanthin aus einer Lösung, die durch 40stündiges Kochen von Hefenuklein erhalten war, in der Art, daß er diese mit Ammoniak und dann mit Silbernitrat versetzte, worauf Hypoxanthinsilbernitrat ausfiel.

¹ B. 16. 2364. — ² Ann. 67. 4. — ³ Ann. 35. 197.

⁴ B. 25. 483. — ⁵ M. Ch. 9. 511. — ⁶ Ann. 47. 56.

⁷ Ann. Suppl. 3. 348. — ⁸ B. 23. 434. — ⁹ Z. 5. 155.

In Wasser pflegen also solche Verbindungen löslich zu sein, sie können aber meist aus Alkohol wohl ein wenig Säure zugesetzt wird, umkrystallisiert werden. Das Hypoxanthinsilbernitrat krystallisiert z. B. am besten direkt aus heißer Salpetersäure (Gew. 1,1) um u. s. w.

LACHOWICZ¹ hat gefunden, daß Silbernitrat allen Salzen die größte Verbindungsfähigkeit mit sich besitzt. Er bezeichnet dieses Verhalten als die Restenergie anorganischer Salze.

Alle organischen stickstoffhaltigen Basen und Alkaloide werden, wie SONNENSCHNEIDER² gefunden hat, durch **Phosphormolybdänsäure in saurer Lösung** gefällt. Das Reagens wird so dargestellt, daß man molybdänsaures Ammonium oder Natriumphosphat fällt, den wohl ausgewaschenen Niederschlag in warmer Sodalösung auflöst, die Lösung verdampft und zur vollständigen Verjagung des Ammoniaks glüht. Ist hierbei die Molybdänsäure teilweise reduziert worden, so wird der geglühte Niederschlag mit Salpetersäure befeuchtet und das Glühen wiederholt. Nun wird die erhaltene trockene Salzmasse in Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion zugefügt und dann so viel Wasser zugegeben, aus 1 Teil der trockenen Salzmasse 10 Teile Lösung entstehen. Setzt man zu dieser goldgelben Flüssigkeit Ammoniakbasen, irgend ein Alkaloid oder ein Salz eines solchen, so entsteht sofort ein Niederschlag. Alkaloide und kohlensaure Erden zersetzen diesen bei längerer Einwirkung unter Bildung eines phosphormolybdänsäure Erdsalzes und Wiederabscheidung der freien Base. Am besten bedient man sich des Bariumkarbonats.

Ganz wie die Phosphormolybdänsäure ist die Phosphorwolframsäure verwendbar.

PELLACANI³ verfuhr z. B. zur Gewinnung des Nigellins folgender Art: Gepulverte Samen von Schwarzkümmel wurden mit 50%igem Alkohol extrahiert, und die erhaltene Flüssigkeit ward mit basisch essigsaurem Blei ausgefällt.

¹ M. Ch. 10. 884. — ² Ann. 104. 45. — ³ A. Ph. 16. 4.

Niederschläge — Bleisalze von Pflanzensäuren —
abfiltriert, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff
leitet und hierauf in gelinder Wärme eingedampft.
Schütteln mit Äther nahm sodann Spuren von ätherischen
und eine fluorescierende Substanz fort. Nach völliger
Entfernung des Extraktionsmittels wurde die Flüssigkeit
Schwefelsäure angesäuert und mit Phosphorwolfram-
säure versetzt. Den hierdurch bewirkten reichlichen
Niederschlag bringt man aufs Filter, wäscht ihn aus und
legt ihn wieder unter Wasserzusatz durch Barythydrat.
Wasser nimmt dann das freie Alkaloid auf. Nach
Entfernung des überschüssigen Bariums durch Kohlensäure
diese Lösung bei gelinder Wärme eingedampft,
Zusatz von Bromwasserstoffsäure zum sirupförmigen
Zustand veranlaßt im Laufe von 48 Stunden das
Krystallisieren des rohen Nigellinbromids.

SCHULZE und STEIGER¹ verfahren zur Gewinnung
Arginin aus Lupinenkeimlingen, die ca. 2 Wochen
dunkeln vegetiert hatten, folgender Art: Die ge-
mahlen und fein gepulverten Kotyledonen wurden mit
Wasser ausgekocht. Der so erhaltene durch ein Sehtuch
ungelöst getrennte Extrakt wurde mit Gerbsäure
dann (ohne zu filtrieren) mit Bleizucker oder Blei-
essig ausgefällt. Dem Filtrat von diesem Niederschlage
man zur Entfernung des überschüssigen Bleis Schwefel-
wasserstoff zusetzt und dann (nach nochmaliger Filtration) eine Lösung
Phosphorwolframsäure zu. Der jetzt entstehende
sehr voluminöse Niederschlag setzt sich allmählich
auf dem Boden. Er wird abfiltriert, kurze Zeit mit säure-
haltigem Wasser — in reinem Wasser ist er nicht un-
löslich — gewaschen und zur möglichst vollständigen
Entfernung der Mutterlauge auf Fliesspapier gebracht.
Auf verreibt man ihn in einer Reibschale innig mit
Wasser unter Zugabe von etwas Barythydrat. Das
Filtrat wird sodann durch Einleiten von Kohlensäure
in gelöstem Kalk und Baryt befreit, mit Salpetersäure
versetzt und bis fast zur Sirupskonsistenz eingedampft.

¹ Z 11 44

Im Laufe der Zeit scheidet sich dann das salpetersaure Arginin aus dieser Flüssigkeit so reichlich aus, daß sie zum Krystallbrei wird.

HOFMEISTER¹ zerlegte einen Phosphorwolframsäureniederschlag mittelst kohlensauren Bleis und befreit das erhaltene Filtrat mittelst Schwefelwasserstoffs von gelösten Metall.

FISCHER² hat gefunden, daß viele, wenn auch durchaus nicht alle Basen, sich auch in Form ihrer sauren ferrocyanwasserstoffsäuren Salze als schwer lösliche Verbindungen abscheiden lassen. So werden Dimethyl- und Diäthylanilin aus sehr verdünnten sauren Lösungen durch Ferrocyankalium gefällt, Anilin selbst nur aus konzentrierten. Durch Alkalien werden die in Wasser suspendierten Salze augenblicklich wieder zersetzt und die Basen abgeschieden.

Die Methode kann sehr verwendbar sein, um Basen von den sie begleitenden Harzen in bequemer Weise zu trennen, oder um die letzten Reste im Wasser ziemlich schwer löslicher Basen zu gewinnen.³

Ja sie kann geradezu zur quantitativen Abscheidung und Trennung von Alkaloiden dienen. So läßt sich Strychnin neben Brucin als saures Ferrocyanstrychnin bestimmen. BECKURTS⁴ hat eine sehr große Anzahl dieser Verbindungen untersucht.

Nach WURSTER und ROSE⁵ sind die von ihnen in den Kreis der Untersuchung gezogenen ferricyanwasserstoffsäuren Salze leichter als die ferrocyanwasserstoffsäuren löslich, erstere sind bald saure, bald neutrale, letztere stets saure Salze. Krystallwassergehaltsbestimmungen sind mit Vorsicht auszuführen, da die Substanzen schon bei 100° mehr oder weniger Zersetzung erleiden.

Wir wollen nicht vergessen, daß sich die Alkaloide auch zum großen Teil als Perjodide, als Jodcadmium- Jodwismutdoppelsalze u. s. w. ausfällen lassen.

¹ Z. 2. 311. — ² Ann. 190. 184. — ³ B. 16. 714.

⁴ Ar. 1890 347. — ⁵ B. 12. 1827.

Auch sonst haben viele Salze — nicht nur Basen — die Eigenschaft, mit anderen Salzen Doppelsalze zu bilden, welche infolge ihrer Schwer- oder Unlöslichkeit sich abscheiden.

Doppelverbindungen mit den Salzen der edlen Metalle wie Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid waren lange bekannt, das erste Chlorzinkdoppelsalz hat PETTENKOFER¹ dargestellt, und seitdem sind die Chloride wohl ziemlich aller Metalle zur **Doppelsalzgewinnung** verwendet worden. Man erhält sie im allgemeinen so, daß man zu den Lösungen der salzsauren Salze der Basen die Chloride der Metalle setzt. Wenn nötig und wenn möglich, reinigt man sie durch Umkrystallisieren. (Siehe weiterhin bei den einzelnen Metallen.)

Es kommen übrigens zwischen denselben Substanzen Doppelsalze von verschiedener Zusammensetzung vor, die dann von der Menge des einen der angewandten Materialien abhängt.

Will man Säuren aus Salzen abscheiden, so geschieht dies durch Zugabe einer Mineralsäure zu ihrer Lösung, worauf die organische Säure entweder unlöslich ausfällt oder nunmehr meist mit einem Extraktionsmittel ausgeschüttelt werden kann. Ist dies nicht der Fall, so dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne, extrahiert mit Alkohol u. s. w. Hat man jeden Überschuss an Mineralsäure zu vermeiden, so setzt man zur wässrigen Lösung des betreffenden Salzes **Tropäolin**, dessen Farbumschlag die geringste Spur freier Mineralsäure anzeigt, während organische Säuren es bekanntlich nicht beeinflussen. (Siehe auch im Abschnitt „Sulfonieren“.)

Sind die abgeschiedenen Säuren in Wasser lösliche Flüssigkeiten —, bzw. Flüssigkeiten, welche Wasser lösen — so schlägt man, um sie wasserfrei zu erhalten, wenn sie unzersetzt destillierbar sind, einen anderen Weg ein; man zerlegt nämlich ein geeignetes Salz mit trockenem gasförmigen Schwefelwasserstoff oder Chlorwasser-

¹ Ann. 52. 97.

stoff. Mit ersterem gewinnt man z. B. wasserfreie Ameisensäure aus trockenem Bleiformiat, und nach letzterem Verfahren stellte WALLACH¹ die Dichloressigsäure in der Art dar, daß er deren trockenes Kaliumsalz in eine lange Verbrennungsröhre brachte, den Ofen schräg stellte und das Rohr auf der einen Seite mit einem Salzsäureentwicklungsapparate, auf der anderen mit einer Kühlvorrichtung verband. Läßt man dann gasförmige Salzsäure über das dichloressigsäure Salz streichen, so wird das Gas anfangs lebhaft absorbiert. Sobald es aus dem Kühler zu entweichen beginnt, erwärmt man die Röhre nach und nach und destilliert so die Dichloressigsäure in einem langsamen Salzsäurestrom ab. Ausbeute fast quantitativ.

Basen werden aus ihren Salzen zumeist durch Alkalien oder kohlensaure Alkalien abgeschieden. So erhält man das freie Pseudoephedrin,² indem man die Lösung seines Chlorhydrats mit Kaliumkarbonat versetzt und die freie Base mit Äther ausschüttelt, nach dessen Verdunsten sie auskrystallisiert. Zur Gewinnung des Delphinins muß man nach DRAGENDORFF³ die saure Lösung, in welcher es schließlich aus dem Pflanzenextrakt erhalten wird, so lange mit gepulvertem Natriumbikarbonat (nicht neutralem Alkalikarbonat oder kaustischem Alkali wegen der Empfindlichkeit des Alkaloids) versetzen, bis gerade eine deutliche alkalische Reaktion erreicht ist. Ausschütteln mit Äther führt dann auch hier zur Base. Nach BUCHKA⁴ kommt man zum Cytisin, indem man dessen Tannat, in welcher Form es aus dem Pflanzenextrakt abgeschieden wird, durch Bleiglätte zerlegt.

Manche Basen lassen sich auch durch Natriumacetatlösung ausfallen. So setzte BISCHLER⁵ zur heißen wässrigen Lösung des salzsauren *o*-Nitrophenylhydrazins einen Überschuß von dieser Lösung, worauf sich die freie Base quantitativ in Krystallen ausschied.

¹ B. 9. 1213. — ² B. 22. 1823. — ³ A. Ptk. 7. 57.

⁴ B. 24. 253. — ⁵ B. 22. 2802.

Manche festen Basen zeigen die Eigenschaft bei ihrer Abscheidung aus der wässrigen Lösung ihrer Salze ölig auszufallen, und setzen dem Übergang in den starren Zustand einen hartnäckigen Widerstand entgegen. In jedem Falle mischt man, wenn die Base unzersetzbar ist, das Salz mit Natriumkarbonat und destilliert in einer Retorte, worauf die unter diesen Verhältnissen wasserfrei übergehende Base alsbald in der Vorlage starrt. So hat man z. B. mit dem *m*- und *p*-Phenylamin zu verfahren.¹

Will man Säuren durch doppelte Umsetzung in unlösliche Salze überführen, so geht man am besten von essigsaurem Barium, essigsaurem Magnesium etc. aus, weil die entstehenden Niederschläge in verdünnter Essigsäure viel weniger löslich zu sein pflegen als in Salzsäure oder Salpetersäure, die man z. B. durch Silbernitrat in Lösung bringt. Zur Vermeidung von freien Säuren überhaupt setzt man statt der freien organischen Säuren Ammonium-, Natrium- oder Kaliumsalze mit den verwendenden Reagentien um.

Befindet sich in einer Lösung ein Gemisch von Säuren oder von Basen, so wird man diese durch fraktionierte Zugabe der betreffenden Reagentien unter sich trennen können. Denn aus einem Gemisch von Natriumsalzen verschiedener Säuren z. B. wird ein zur Gesamtabcheidung genügender Zusatz von Mineralsäure zuerst die schwächste Säure frei machen u. s. w.

An die Verwendung der Rechts- und Linksweinsäure zur Zerlegung von synthetischen Basen in ihre, polarisierte Licht rechts und links drehenden, Komponenten, deren sich LADENBURG² zur Zerlegung des synthetischen Koniins bediente, sowie die Benutzung des Chinolins oder Strychnins und ähnlicher Alkaloide zum Zweck der Erreichung der Änderung der Drehkraft der an sie gebundenen organischen Säuren mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen nach E. FISCHER³ soll hier erinnert sein.

¹ B. 7. 1531² Ann. 247 86³ B. 23 2611.

Nun noch Spezialbemerkungen über gewisse Arten von Salzen nebst der gewichtsanalytischen Bestimmung der in ihnen enthaltenen Metalle.

Neutrale **Ammoniaksalze** erhält man, wenn man die betreffende Säure in überschüssigem Ammoniak löst und die Lösung direkt oder im Exsiccator neben Schwefelsäure verdunsten läßt.

Antimonsalze resp. Antimonylverbindungen sind, wie gesehen vom weinsauren Antimonylkalium (Brechweinstein) $\text{K.SbO} \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, wenig dargestellt. CAUSSIN¹ beschreibt eine saure Verbindung zwischen Brenzkatechol und Antimonyl von der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 < \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} > \text{Sb.OH}$.

In **Bleisalzen** bestimmt man das Blei durch Ausrauchen derselben mit Schwefelsäure als PbSO_4 .

LEWKOWITSCH² teilt mit, daß bei der Darstellung der Glycerinsäure aus ihrem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff stets eine gewisse Menge Blei in Lösung bleibt. Man ist daher gezwungen, wenn man sie ganz rein haben will, sie aus ihrem Kalksalz mittelst Oxal- oder Essigsäure abzuscheiden.

In **Bariumsalzen** bestimmt man das Barium als BaSO_4 .

Die meisten von ihnen gewinnt man so, daß man die betreffende Säure in überschüssigem Barytwasser auflöst, wenn sie mit diesem ein lösliches Salz bildet, und hernach dessen Überschuß durch Kohlensäure fällen nimmt. Die unlöslichen erhält man durch doppelte Umsetzung. Sehr selten stößt man dabei auf saure Salze, von denen KONIG³ eines von der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{COOH})[\text{SO}_3]_2\text{Ba}$ erhielt, als er die warme Lösung von Oxynaphtoesulfosäure mit Bariumchlorid ausfällte.

Das neutrale Salz $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH}) < \overset{\text{COO}}{\underset{\text{SO}_3}{\text{C}}} > \text{Ba}$ erhielt er bei der Behandlung der Sulfosäure mit Bariumkarbonat. Komplizierter zusammengesetzte organisch saure Bariumsalze kommen auch vor, so bei der Glukuronsäure,⁴ sind aber nur selten beobachtet.

¹ Cr. 114 1073. — ² B. 24, R 653 — ³ B 22. 787.

⁴ Z 3 442.

BERTHELOT¹ empfiehlt folgende Art der Überführung von Kalium- in lösliche Bariumsalze. Man fällt die Kaliumsalzlösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure, giebt zum Filtrat einen Überschuss von Bariumkarbonat und filtriert nochmals. Oder man fügt zur Kaliumsalzlösung die theoretische Menge Normalschwefelsäure und setzt das etwa 10fache Quantum an absolutem Alkohol zu, worauf das Kaliumsulfat ausfällt. Die Lösung der freien Säure wird nunmehr direkt oder nach vorherigem Abdestillieren des Alkohols mit Bariumkarbonat behandelt.

In **Calciumsalzen** bestimmt man das Calcium als CaSO_4 .

Auch sie werden, wie die Bariumsalze, viel durch Lösen der Säuren in Kalkwasser (Kalkmilch) und Entfernen des Überschusses an diesem durch Kohlensäure gewonnen. Da letztere hierbei einen Teil des Kalkes als Bikarbonat in Lösung hält, muß man die mit der Kohlensäure behandelte Flüssigkeit vor der Filtration zur Überführung des Bikarbonates in unlösliches Monokarbonat stark kochen. Ist das nicht angebracht, so muß man sich etwa wie SCHULZE und STEIGER² zu helfen suchen, und die Flüssigkeit 24 Stunden in einer offenen Schale stehen lassen, um auf diesem Wege zu erreichen, daß das Bikarbonat sich unter Abscheidung von Monokarbonat möglichst zersetze.

Die Calciumsalze der primären Alkohole erhält man nach DESTREM³ durch Erhitzen dieser im wasserfreien Zustande mit CaO oder BaO auf $120-130^\circ$. Gegen Wasser sind sie ganz unbeständig.

Die Calciumverbindungen der Phenole gewinnt man nach NIEDERHÄUSERN⁴ so, daß man das jeweiligen benutzte Phenol in geringem Überschuss, und zwar in Äther gelöst, auf fein gepulverten gelöschten Kalk einwirken läßt. Die Mischung bleibt 24 Stunden unter öfterem Schütteln stehen, dann wird der Äther abdestilliert und hierauf die so erhaltene brenge Substanz in Schalen unter

¹ Cr. 109, 227. — ² Z. 11, 47. — ³ Ann. Ch. Ph. 5, 27, 7.

⁴ B. 15, 1120.

Umrühren zur völligen Trockene gedampft. Die erhaltene körnige Substanz löst sich in Wasser nahezu völlig auf.

Aus Kalksalzen macht man Säuren, falls sie wasserlöslich sind, etwa wie E. FISCHER,¹ frei. Man trägt das gepulverte Salz in eine verdünnte Lösung von Oxalsäure, von der ungefähr die berechnete Menge angewandt wird und fällt deren kleinen Überschuss schließlich wieder mit Calciumkarbonat aus.

Cadmiumsalze pflegen gut zu krystallisieren.

E. FISCHER² benutzte es z. B. bei der Reinigung der Ribonsäure. Cadmiumbestimmungen, welche durch Fällen der Salzlösung mit kohlensaurem Alkali und Glühen des Niederschlages ausgeführt werden, geben sehr unsichere Zahlen, und wegen des unvermeidlichen Sichverfluchtens von Spuren Metall des am Filter hängen bleibenden Anteils zu niedrige Cadmiumgehalte. Besser und übereinstimmender werden daher nach BARTH und HLASIWETZ die Resultate bei Ausführung der Analyse durch Übergießen der Salze mit rauchender Salpetersäure, Abdunsten im Wasserbade und Wiederholen der Operation bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz. Der eingetrocknete Rückstand wird schließlich vorsichtig erhitzt und das hinterbleibende Oxyd stark und andauernd geglüht.

Golddoppelsalze, und es kommen fast ausschließlich Doppelsalze in Betracht, sind nach der Formel $B \cdot HCl \cdot AuCl_3$ zusammengesetzt, es kommt also 1 Mol. saure Base auf 1 Mol. Goldchlorid. Den Metallgehalt bestimmt man durch Glühen als solchen.

Will man aber neben diesem noch das Chlor bestimmen, so verfährt man nach SCHEIBLER³ so, daß man eine abgewogene Quantität des Goldsalzes (resp. Platinsalzes) in Wasser löst, oder bei schwer löslichen Verbindungen nur darin suspendiert und mit Magnesiumband in Berührung bringt, wodurch das Gold (Platin) in metallischem Zustand

¹ B. 24 1842. — ² B. 24. 4217. — ³ Ann. 122. 104

⁴ B. 2 295.

ande unter Wasserstoffentwicklung gefällt wird. Man periert in der Kälte oder bei schwerlöslichen Substanzen auf dem Wasserbade; auch kann man die Flüssigkeit ansäuern. Die mittelst Magnesium abgeschiedenen Metalle werden durch Dekantation und Filtrieren ausgewaschen. Ist dies geschehen, so beseitigt man die Filtrate, welche zur Chlorbestimmung dienen, und wäscht das Metall dann nochmals mit Wasser, dem Salzsäure zugesetzt ist, um überschüssiges Magnesium oder etwa gebildetes Magnesiumoxydhydrat zu beseitigen.

Krystallwassergehalt ist bei Golddoppelsalzen außerordentlich selten immerhin aber beobachtet worden. Während NICHOLSON¹ das Koffeingoldchlorid als wasserfrei beschreibt, teilt BIEDERMANN² mit, daß, wenn man eine heiße, verdünnte Lösung von Koffein in verdünnter Salzsäure mit einer entsprechenden Menge von Goldchlorid zusammenbringt, sich beim Erkalten nahezu die ganze Menge des gebildeten Doppelsalzes in Blättchen von der Formel $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 2H_2O$, also mit 2 Mol. Krystallwasser ausscheidet, und SCHMIDT³ hat gezeigt, daß das synthetische Koffein sich ebenso verhält.

Kaliumsalze werden im allgemeinen aus den Säuren durch Kaliumhydroxyd oder -Karbonat erhalten. Von den Salzen der Schwermetalle kommt man durch Umsetzung mit letzteren zu ihnen. Sind die Schwermetallverbindungen in Wasser unlöslich, so übergießt man sie mit Pottaschelösung und dampft auf dem Wasserbade ab; bei dieser Gelegenheit tritt dann quantitative Umsetzung ein.

Hat man Chlorkalium von einem organisch sauren Kaliumsalz zu trennen und will dies durch Alkohol bewirken, so muß man nach BARTH und SCHMIDT⁴ fast absoluten nehmen, da sonst zu viel Chlorkalium mit in Lösung geht. Ist aber das organische Salz im absoluten Alkohol gar zu schwer löslich, so ist es am besten, in

¹ *Ann.* 62. 71. — ² *Ar.* 1883. 182. — ³ *Ar.* 1883. 664.

⁴ *B.* 12. 1262.

wässriger Lösung zuerst das Chlorkalium mit Silber in Kaliumsulfat überzuführen, welches schon in 70% Alkohol so gut wie unlöslich ist.

Das Kalium wird stets als K_2SO_4 , welches durch rauchen der Salze mit Schwefelsäure erhalten wird, gew.

KÖNIG¹ erwähnt ein saures Kaliumsalz einer Oxynap sulfosäure.

In **Kobaltsalzen** bestimmt man das Metall als solches, da seine Oxyde beim Glühen im Wasserstoffstrom dieses übergeben.

In **Kupfersalzen** bestimmt man das Kupfer als solches, wie es durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhalten wird.²

LIEBERMANN und KÜHLING³ benutzten die Löslichkeit des hydrinsauren Kupfers in Chloroform zur Gewinnung dieser Säure, indem sie die Chloroformlösung mit Äther ausfällten und das Verfahren mehrmals wiederholten.

Kupfersalze liefern auch Doppelverbindungen mit organischen Basen, so erhielt FÖRSTER⁴ Kupferacetylpyridin $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4C_5H_5N$, als er feingepulvertes Kupferacetat mit überschüssigem Pyridin verrührte.

Es kommen auch organische Kupferverbindungen vor, welche etwas flüchtig sind und deshalb weder für die Analyse noch im Sauerstoffstrom geglüht werden können, sondern Verlust an Kupfer zu erleiden. Nach WALKER⁵ verfährt man mit ihnen so, daß man sie im Roseschen Tiegel zuerst gelinde im Schwefelwasserstoffstrom erwärmt, die organische Substanz verflüchtigt ist, und hierauf die Analyse im Wasserstoffstrom beendet.

Magnesiumsalze glüht man und wägt den Rückstand als MgO .

KILIANI⁶ diente als einer der Beweise für die Richtigkeit der Formel der Digitogensäure der Metallgehalt.

¹ B. 22. 788.

² Die Brauchbarkeit dieser altbewährten Methode wird UHL neuerdings B. 23. 2153. bestritten.

³ B. 24. 410. ⁴ B. 25. 3421. - ⁵ B. 22. 3246.

⁶ B. 24. 343.

krystallisierten Magnesiumsalzes. Benetzt man diese Säure zuerst mit Alkohol, fügt dann stark verdünnte Kalilauge dazu, bis gerade noch ein kleiner Rest Säure ungelöst bleibt, und giebt hierauf zu der filtrierten Lösung soviel Wasser, daß Magnesiumnitrat (1:10) eben noch eine ganz schwache Trübung hervorruft, so scheidet sich nach Zusatz eines Überschusses von diesem Reagens innerhalb 24 Stunden das digitogensaure Magnesium in weissen Krusten ab, die mit kaltem Wasser gewaschen werden.

GAZE¹ erhielt das Magnesiumsalz der Propionsäure im krystallisierten Zustande durch Lösen desselben in Alkohol und Zugabe von Essigester zu dieser Lösung.

Mangansalze analysiert man so, daß man sie nach dem Verglühen nochmals mit salpetersaurem Ammoniak kocht, worauf der Rückstand aus Mn_2O_3 besteht.

Das Natrium in den **Natriumsalzen** wird als Na_2SO_4 bestimmt.

Die Löslichkeit der meisten organisch sauren Natriumsalze in Alkohol im Gegensatz zur Unlöslichkeit des Natriumkarbonats, sowie einer grossen Anzahl sonstiger organischer und organischer Körper (aller Eiweissstoffe (B.) in ihm, läßt häufig folgenden Weg zur Gewinnung organischer Säuren in Form ihres Natriumsalzes aus Gemischen verschiedenster Art praktisch erscheinen: Das Material wird mit wässriger heisser oder kalter Natronlauge extrahiert, und im Filtrat hierauf das Ätznatron durch Einleiten von Kohlensäure in kohlensaures Salz übergeführt. Nachdem das Filtrat dann auf dem Wasserbade soweit wie möglich eingedampft ist, liefert die Extraktion des Rückstandes mit 80—90 %igem Alkohol das organisch saure Natrium Salz in verhältnismässig reinem Zustande.

BRÜHL² erhielt das Natrium Salz der Kamphokarbonsäure, indem er sie in Wasser suspendierte und hierauf Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zugab. Nach dem Einleiten von Kohlensäure dunstete er die Flüssigkeit im Vacuum ein und nahm den Rückstand mit absolutem Alkohol wieder auf. Beim Eintrocknen

¹ Ar. 1891. 490 — ² B. 24. 3390.

dieses Lösungsmittels wiederum über Schwefelsäure wurde ein krystallinisches Pulver erhalten, welches in Wasser, Methylalkohol und Chloroform leicht löslich war, und durch Verdunsten der wässerigen Lösung dieses Pulvers an der Luft kam er dann zu ziemlich wohlausgebildeten Krystallen des gesuchten Natriumsalzes.

BUCHNER¹ erwähnt, daß das Natriumsalz der Acetylen-dikarbondiazoessigsäure in kaltem Wasser schwer löslich ist, und KÖNIG² beschreibt das saure Natriumsalz $C_{10}H_5(OH)(COOH)(SO_3Na)$, welches er erhielt, als er eine warme Lösung von Oxynaphtoësulfosäure mit gesättigter Kochsalzlösung in starkem Überschuss versetzte und den entstandenen Niederschlag aus heißem Wasser umkrystallisierte.

Nickelsalze hinterlassen nach dem Glühen NiO.

Die **Platindoppelsalze** sind wohl die am meisten von allen Salzen dargestellten. Man erhält sie durch Zugabe einer Platinchloridlösung zur meist wässerigen oder alkoholischen Lösung der salzsauren Base. Sie fallen größtenteils krystallinisch aus oder gehen doch sehr rasch in diesen Zustand über; so erwähnt z. B. NIETZKI,³ daß, wenn man die wässerige Lösung des Chlorhydrats des Phenosafranins mit Platinchlorid versetzt, ein roter käsiger Niederschlag entsteht, der sich nach wenigen Augenblicken in prachtvoll goldglänzende Blättchen verwandelt. In ihrer Zusammensetzung entsprechen diese Salze dem Platinsalmiak $PtCl_4 + 2NH_3 \cdot HCl$, in dem das Ammoniak durch die betreffende Basis vertreten ist. Platindoppelsalze mit Krystallwassergehalt sind recht selten. BAEYER⁴ teilt in der Beziehung mit, daß das Doppelsalz des Chinolins 1 Mol. Krystallwasser $(C_9H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ enthält, und erwähnt zugleich, daß das Platinsalz des synthetischen Pikolins ohne nachweisbaren Grund bald mit, bald ohne solches krystallisiert.

Das Platindoppelsalz des Isochinolins krystallisiert nach ZINCKE⁵ mit 2 Mol. Krystallwasser $(C_9H_7NHCl)_2$.

¹ B. 22. 845. — ² B. 22. 787. — ³ B. 16. 467.

⁴ B. 12. 1322. — ⁵ B. 25. 1497.

$\text{M}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Läßt man das Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-methylpyrazols aus Salzsäure, die überschüssiges Platinchlorid enthält, anschießen, so schließt es nach ANDRE¹ 3 Mol. Wasser ein. Löst man 1-Phenyl-3-methyldiazolon mit Platinchlorid zusammen in wenig warmer verdünnter Salzsäure, so erhält man ein Doppelsalz mit 4 Mol. Krystallwasser. Wie viele andere Platinsalze auch, läßt sich dies letztere nicht aus Wasser umkrystallisieren. Als SMOLKA und FRIEDRICH² zu einem Brei von konzentrierter Salzsäure und Phenylammelin sehr starke Platinchloridlösung fügten, löste sich beim Erwärmen alles. Da das beim Erkalten sich ausscheidende Platindoppelsalz aber durch Wasser zersetzt wurde, gaben sie gleich zur noch warmen Lösung starken Alkohol und schieden dann auch mit diesem die abgeschiedenen Krystalle.

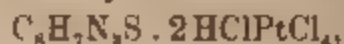
Handelt es sich um die Wiedergewinnung der Base aus dem Doppelsalz, resp. um die Reingewinnung derselben auf diesem Wege, eine oft verwendete Methode, wird man die Doppelverbindung im allgemeinen in Wasser aufschwemmen und durch Schwefelwasserstoff zersetzen. Das ausgeschiedene Schwefelplatin pflegt sehr schlecht zu filtrieren, und empfindliche Basen (Cholin z. B.) ertragen diese Behandlung überhaupt nicht. Nach HERMIEDEBERG und HARNACK³ erhält man daher das salzsaure Cholin aus dem reinem Platinsalz am zweckmäßigsten durch Eindampfen der Lösung des Doppelsalzes mit der äquivalenten Menge Chlorkalium und Extrahieren der getrockneten Masse mit Alkohol, und GRAM⁴ empfiehlt, diese Platinverbindung noch vorsichtiger, und zwar ohne Anwendung höherer Temperatur, mit Chlorkalium zu zersetzen. Der Alkohol nimmt dann also das Cholinchlorhydrat auf, während Kaliumplatinchlorid ungelöst zurückbleibt.

Unzersetzt flüchtige Basen gewinnt man aus den Doppelsalzen durch Destillation mit Natriumkarbonat.

¹ B. 24 R 955. — ² M. Ch. 11. 7. — ³ A. Ph. 6 14.

⁴ A. Ph. 20 119.

Platindoppelsalze von abweichender Formel sind nur wenige bekannt. So hat HOFMANN,¹ als er das Amidin des *o*-Amidophenylmercaptans mit konzentrierter Salzsäure behandelte und das so gebildete Chlorhydrat, ohne aufzulösen, mit Platinchlorid übergoss, ein nadelförmiges Salz erhalten, das zu seiner Reinigung mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen ergab sich aus der Analyse die Zusammensetzung



es hat sich also nur 1 Mol. Amidin mit 2 Mol. Salzsäure verbunden. Das ebenfalls dargestellte Golddoppelsalz der Verbindung zeigte aber die erwartete Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Den Platiningehalt der Salze erfährt man aus dem Glührückstande. In allen Fällen, wo die Zusammensetzung einer Base lediglich aus dem Platinsalz erschlossen werden kann, ist aber eine Bestimmung des Chlors an denselben unerlässlich. Nach WALLACH² verfährt man dazu so: Das zu analysierende Platinsalz wird in einer Platinschale abgewogen, mit einer frisch bereiteten konzentrierten Auflösung von $\frac{1}{2}$ bis 1 g Natrium in absolutem Alkohol übergossen, und der überschüssige Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut abgeraucht. Die Schale wird dann auf ein Dreieck gesetzt, und durch vorsichtiges Näheren der Flamme der Alkohol in derselben angezündet. Es sowohl wie das Alkoholat brennen nun ganz ruhig und ohne das mindeste Schäumen oder Verspritzen ab, wenn das Alkoholat frisch aus absolutem Alkohol bereitet war. Das Platinsalz wird unter Abscheidung von metallischem Platin völlig zerlegt, während sich alles Chlor an das Alkali bindet. Wenn die Flamme erloschen ist, wird die Schale noch kurze Zeit über freiem Feuer erhitzt und nach dem Erkalten der Schaleninhalt, bestehend in Na_2CO_3 , Pt, NaCl, C, in ein Becherglas gespült, mit Salpetersäure angesäuert und nach dem Filtrieren das Chlor gefällt. Das auf dem Filter befindliche Metall und das

¹ B. 20. 2253 — ² B. 14. 753.

Kohlenstoff werden in die Platinschale zurückgebracht, und das Platin wird als Glührückstand bestimmt. Die Zahlen für Chlor fallen sehr genau aus, die des Platins lassen manchmal zu wünschen übrig, reichen aber vollkommen aus, um das Verhältnis von ihm zum Chlor in den Salzen genau erkennen zu lassen.

Nach MYLIUS und FÖRSTER¹ ist es nicht ausgeschlossen, daß der Verlust an Metall, welchen man so häufig bei Platinbestimmungen der organischen Doppelsalze wahrnimmt, bisweilen darauf zurückzuführen ist, daß sich flüchtiges Kohlenoxydplatinchlorid bildet; bei dem Erhitzen dieser Salze fehlt es ihm ja nicht an Gelegenheit, mit Kohlenoxyd und Chlor in Reaktion zu treten.²

Quecksilbersalze werden nicht gerade häufig erwähnt. Man bestimmt das Metall in ihnen als Schwefelquecksilber. HEUSER und STÖHR³ beschreiben ein Doppelsalz des $\alpha\alpha$ -Dimethyldipyridyls von der Formel $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl + 6HgCl_2$.

Den Wert gerade dieser Doppelsalze zur Trennung der orthoisomeren Basen in der Pyridinreihe erkannte LADENBURG. Man erhält das reine Pyridin⁴ selbst in folgender Art: Man löst 20 g zwischen 114 und 118° siedendes Pyridin des Handels in 100 g 10%iger Salzsäure und versetzt mit einer Lösung von 135 g Quecksilberchlorid in 1 l heißen Wassers. Beim Erkalten krystallisiert dann ein Doppelsalz von salzsaurem Pyridin und Quecksilberchlorid aus, dessen Schmelzpunkt 176° durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser auf 178° erhöht werden kann. Durch Destillation mit Natron-

¹ B. 24. 2429.

² Nach DUVILIERS (*Ann. Ch. Ph.* 5. 10. 872.) verfährt man zur Wiedergewinnung des Platins aus den Chlorplatindoppelsalzen, einer so oft zu lösenden Aufgabe, am besten folgender Art. Man trägt allmählich 100 g Doppelsalz in eine kochende Lösung von 50 g Ameisensaurem Natrium und 50 ccm NaOH (30°B.) in 1 l Wasser ein. Die Reduktion beginnt augenblicklich, und nach einstündigem Kochen wäscht man das Platin mit heißem salzsäurehaltigen Wasser aus.

³ *J. pr. Ch.* 150. 437. — ⁴ *Ann.* 274. 4.

lange wird aus ihm die Base wieder in Freiheit gesetzt, die nach dem Trocknen mit festem Kali nun bis letzten Tropfen konstant bei 114° siedet.

Silbersalze stellt man nach den allgemeinen Methoden dar. In manchen Fällen verwendet man das Silber besser in alkoholischer Lösung: es löst sich in 4 T kochenden Alkohols.¹ Auch Silbersulfat ist für viele Setzungen sehr geeignet, löst sich aber erst in 87 T Wassers. Silbersalze fallen fast stets neutral und wasserfrei aus und sind deshalb zur Bestimmung der Werte von Säuren u. s. w. sehr verwendbar.

Nach KÖNIGS und KÖRNER² läßt sich die Destillation von Silbersalzen wohl in vielen Fällen mit Vorteil anwenden, wenn es darauf ankommt, Kohlensäure abzuspalten. Sie wird namentlich dann den Vorzug vor sonst üblichen Destillation der Säure oder ihrer Kalksalze mit Basen den Vorzug verdienen, wenn außer der Karyxylgruppe noch stark saure Hydroxyle, wie bei aromatischen Oxysäuren z. B., vorhanden sind. Als sie die Oxycinchoninsäure mit Basen destillierten, erhielt sie die Verkohlungen statt; als sie aber 5 g des Silbersalzes $(C_9H_5OHN).CO_2Ag$ im Verbrennungsrohr im Kohlendioxidstrom erhitzen, bekamen sie unter geringer Verkohlung neben Chinolin 2 g Oxychinolin.

Während nach MENDELEJEFF³ für das Silber charakteristisch ist, daß es mit anorganischen Säuren wasserbasische noch saure Salze bildet, sind saure Salze von organischen Säuren bekannt.

So ist von THATE⁴ das neutrale $C_{16}H_{12}N_2O_7Ag_2$ und das saure $C_{16}H_{13}N_2O_7Ag$ azoxyorthophenoxylessigsilber beschrieben worden, und SCHMIDT⁵ konnte neutrales jervasaures Silber $C_7H_2Ag_2O_6$ darstellen, aber auch saures Salz $C_7H_3AgO_6 + H_2O$ erhalten. Merkwürdig abnorm zusammengesetzt ist nach JEANRENAUD⁶ ein Silbersalz der Tetrahydrodioxyterephthalsäure, nämlich

¹ GMELIN, *Handbuch* 3. 624. — ² B. 16. 2153.

³ *Grundlagen der Chemie*. Petersburg 1891. S. 1092.

⁴ *J. pr. Ch.* 137. 157. — ⁵ *Ar.* 1886. 521. — ⁶ B. 22.

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3(\text{OAg})_2(\text{OOAg})_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, und CLAUS und HLSTOCK¹ erhielten neben dem Amarinsilber $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Ag}$ auch das Diamarinsilbernitrat $(\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_3)_2 \cdot \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in großen Krystallwasser haltigen Krystallen, als sie eine alkoholisch wässrige Lösung von Amarin und Silbernitrat einige Wochen stehen ließen. Eine ähnliche Doppelbindung liefert das dimethylpyrionsaure Silber, und die gleiche seltene Eigentümlichkeit kommt dem Diphenylpyronkarbonsauren Silber zu, dessen Doppelsalz der Formel $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{AgO}_4)_2 + \text{AgNO}_3$ ² entspricht.

SCHMIEDEBERG und MEYER³ fanden, daß das Silber-
salz der Camphoglykuronsäure mit 3 Mol. Krystallwasser
ausscheidet und nach der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{AgO}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$
zusammengesetzt ist, und ECKHARDT⁴ konstatierte im Silber-
salz der Metachinaldinakrylsäure $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Ag} + 4\text{H}_2\text{O}$
gar 4 Mol. desselben.

Das beim Glühen organischer Silbersalze hinter-
bleibende Metall ist oft kohlehaltig.

In **Strontiumsalzen** wird das Strontium als SrSO_4
bestimmt.

Das **Zink** wird als ZnO gewogen.

Zinksalze scheinen zur Reindarstellung mancher Säuren
besonders geeignet zu sein. So kamen HELL und REMPEL⁵
folgender Art zur reinen Oxykorksäure: Die wässrige
Lösung der sirupös erhaltenen Säure wurde mit Ammoniak
neutralisiert und alsdann durch eine gesättigte Lösung
von Zinksulfat gefällt. Das auf dem Saugfilter gesammelte
Zinksalz wurde in einer Porzellanschale mit der erforder-
lichen Menge mäßig konzentrierter Schwefelsäure zersetzt,
und die in der Zinksulfatlösung schwer lösliche und
sich fein krystallinisch ausscheidende Oxykorksäure
gesaugt, getrocknet und aus Äther umkrystallisiert.
Die gleiche Methode diente BUJARD und HELL⁶ zur
Reinigung der Oxyazelaissäure.

Die Zinksalze isomerer Säuren zeigen oft charakte-
ristische Unterschiede. Das der Gährungsmilchsäure

¹ B. 18. 1849 — ² B. 23. 3733. — ³ Z. 3. 433.

⁴ B. 22. 276. — ⁵ B. 18. 817. — ⁶ B. 22. 70.

krystallisiert z. B. mit $3\text{H}_2\text{O}$, das der Fleischmilch mit $2\text{H}_2\text{O}$, das der Äthylenmilchsäure mit $4\text{H}_2\text{O}$, ebenso ist ihre Löslichkeit in Wasser und in Alk. eine ganz verschiedene.

MELIKOW¹ trennte geradezu die β - und γ -Chlorbuttersäure durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze in Wasser.

Auch seine Doppelsalze mögen manchmal in der Weise wie es HEINTZ bei der Äthylenmilchsäure gelungen, Reinigung von Säuren dienen können. Die Salze der Säure krystallisieren wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser nämlich kaum oder sehr schwer; als HEINTZ² den Vorrat an unreiner freier Säure in zwei Teile teilte, die eine Hälfte mit Kalk, die andere mit Zinkoxyd sättigte und die Lösungen zusammengab, fiel sogleich ein Teil des Doppelsalzes aus, während er den Rest durch Abdunsten der Mutterlauge erhielt. Das eventuell krystallisierte Salz befreite er durch Schwefelwasser vom Zink, durch eine genau gewogene Menge Oxalsäure vom Kalk und kam so zu reiner Äthylenmilchsäure auf anderem Wege aus dem Ausgangsmaterial abzuschneiden, nicht mehr möglich gewesen war.

Zur Gewinnung von Basen als schwefelsaure Salze direkt aus den Chlorzinkdoppelsalzen mag ein im großtechnischen angewandtes Verfahren³ manchmal auch im Laboratorium dienlich sein. Dort wird z. B. eine Lösung des schwefelsauren Zinkdoppelsalzes des Diamidokarbazols mit Natriumsulfat versetzt, und dieser Zusatz veranlaßt die Abscheidung des schwer löslichen schwefelsauren Diamidokarbazols in Krystallen.

Zinnchlorürdoppelsalze kommen häufig vor, indem sie aus Reduktionsgemischen mit Zinn und Salzsäure krystallisieren.

Nach HOFMANN⁴ dürfte das **Zinntetrachlorid** bei Untersuchung flüchtiger Basen nicht selten mit Verwendungsfindung finden. So trennte er Konin vom γ -Konin

¹ J. B. 1885. 1350 — ² Ann. 157. 294.

³ D. R. P. 46438. — ⁴ B. 18. 115.

Wenn er die Mischung der Chlorhydrate beider Basen zur Krystallisation eindampfte und mit einer konzentrierten Lösung von Zinnchlorid versetzte, wobei ein Verschuss des letzteren sorgfältig zu vermeiden ist. Nach einigen Augenblicken erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von salzsaurem γ -Konic einzinnchlorid, während das entsprechende Koniinsalz, welches nicht krystallisiert, sondern zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, in der Mutterlauge bleibt. Durch Umkrystallisieren u. s. w. kommt man schließlich zum reinen γ -Konic ein. Für die Analyse wurde das Salz $2(C_{12}H_{15}N \cdot HCl) \cdot SnCl_4$ in Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelzinn nach dem Glühen an der Luft als Zinn-oxid gewogen.

Außer mit den anorganischen Basen werden natürlich noch Salze mit der Unzahl der zur Verfügung stehenden organischen Basen dargestellt, die oftmals charakteristisch für die betreffende Säure sind oder zu ihrer Gewinnung dienen können. So ist das Anilinsalz der Allozimmersäure¹ unlöslich in Benzol, während die ihr außerordentlich nahestehende isomere Hydrozimmersäure in Benzollösung durch Anilin nicht gefällt wird, und FISCHER² fand, daß die völlige Reinigung der Talonsäure passend mit Hilfe des talonsauren Brucins ausgeführt wird. Um dasselbe zu gewinnen, kocht man die verdünnte wässrige Lösung dieser Säure mit etwas mehr als der berechneten Menge Brucin 15 Minuten und verdampft zum Sirup, der in der Kälte zu krystallisieren beginnt. Zur Entfernung des noch vorhandenen Wassers wird die Krystallmasse mit absolutem Alkohol angerieben, filtriert und dann in heißem Methylalkohol gelöst, aus dem das reine Salz anschießt.

Zum Schluß noch eine Bemerkung betreffs Veraschung explosiver Salze. Man wird die Heftigkeit der Reaktion durch Vermischen mit Sand zu mäßigen, oder sie vor

¹ B. 25. 951 — ² B. 24. 3624

dem Veraschen in nicht-explosive Verbindungen zuführen versuchen, indem man sie nach dem W mit einer starken Mineralsäure oder Bromwasser etc. dem Glühen im Tiegel abraucht. FISCHER¹ z. B. das explosive diazoäthansulfosaure Kalium d Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wa bade und konnte hernach den Rückstand wie gewöhn glühen.

Zweitens soll die jetzt wohl beste Methode Bestimmung des **Aschengehalts** organischer salzhalt Gemische mitgeteilt werden. Fest steht, daß man vielen Fällen durch einfaches Glühen in einer of Schale die Kohle nicht vollkommen verbrennen, somit auf diesem Wege keine weiße Asche erhalten kann. Die schmelzenden Alkalisalze umhüllen eine Kohleteilchen und schützen sie dadurch vor der Verbrennung. Ebenso ist es nicht zu empfehlen, den kohlichten Stoff mit Ammoniumnitrat (GORUP BESANEZ), Hülfe von Sauerstoff oder durch Schmelzen mit Soda Salpeter (STAHEL) zu verbrennen, denn diese Hülfs bringen anderweitige Gefahren (Spritzen) oder Unbeglichkeiten (die bedeutende Menge Soda und Salpeter wenn man einigermaßen große Menge einzuäschern mit sich. Für eine genaue Bestimmung des Aschengehaltes ist eine Verbrennung mit Salpeter allein eben unbrauchbar. Durch Glühen, und besonders starkes Glühen, erhält man auch bei derartigen Zusätzen Veran an Asche, denn Chloralkalien verflüchtigen sich darüberdies erreicht man selbst durch starkes und langes Glühen (6 Stunden empfiehlt GRAANBOOM²) kein vollständiges Weißbrennen.

Allen angeführten Beschwerden geht man nach BENMELEN³ durch folgende Methode aus dem Wege: trockene Substanz wird portionsweise zuerst in einer Platinschale in einer dünnen Schicht ausgebreitet und mit kleinen Flammen vorsichtig und langsam verbrannt.

¹ Ann. 199 303 — ² Dissertat. Amsterdam 1881.

³ Z. 7. 505.

Sobald die trockene Destillation aufgehört hat, wird die zusammengebackene Kohle vorsichtig gelöst, umgekehrt und aufs neue erhitzt. Auf diese Weise gelingt es die ganze Masse zu verkohlen, ohne daß durch Aufblähen ein Verlust herbeigeführt wird. Hat man einige Platinschalen zur Verfügung, so lassen sich 50 g in 1—2 Tagen leicht so verarbeiten. Die ganze Kohlenmenge wird schliesslich wiederum in Portionen in einer oder zwei Platinschalen, noch besser in einem Platinkasten von DEVILLE, in einen Muffelofen (etwa von WIESNEGG) gebracht.

Dieser wird bis zur schwachen Dunkelrotglut erhitzt, bei welcher Temperatur Chlorkalium und Chlornatrium sich nicht verflüchtigen. In solchem Muffelofen herrscht ein so guter Luftzug, daß die Kohle meist schnell in ihm verzehrt wird. Sollte aber ein geringer Rest von ihr nicht verbrennen wollen, so spült man den Inhalt der Schalen in ein Becherglas. Die rückständige und mit Wasser ausgezogene Kohle wird auf einem kleinen Filter gesammelt und mit diesem wiederum in der Muffel verbrannt. Jetzt, wo sie grösstenteils von den Alkalichlorüren und -phosphaten befreit ist, verbrennt sie leicht unter Hinterlassung einer rein weissen Asche. Durch Hinzufügen des Rückstandes des wässerigen Auszuges erhält man den gesamten Aschengehalt.

Diazotieren.

GRIESS hat Körper der Diazoreihe bekanntlich zuerst durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Salze von Amidoverbindungen¹ erhalten. Da ihnen eine ganz ausserordentliche Reaktionsfähigkeit zukommt, werden sie sehr viel dargestellt, häufig aber nicht als solche aus den Lösungen erst abgeschieden, sondern sogleich in dieser

¹ Hinsichtlich der direkten Benutzung von Lösungen dieser, wie man sie durch Reduktion der zugehörigen Nitroderivate erhält, siehe den Schluss der Mitteilungen im Abschnitt „Reduktion“ über den Gebrauch des Zinns in saurer Lösung.

weiterverarbeitet, zumal ein beträchtlicher Teil von ihnen im trockenen Zustande außerordentlich explosiv ist, und Diazobenzolnitrat z. B. schon bei gelindem Erhitzen heftiger als Knallquecksilber¹ explodiert.

Man stellt sie jetzt nur noch selten durch Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf die Salze und Ester von Amidverbindungen dar, sondern man läßt diese in der sauren Lösung sich durch Zugabe von **Natriumnitrit**, resp. Kaliumnitrit entwickeln, anstatt welcher beiden auch Amylnitrit verwendet wird, während salpetrigsaures Silber oder Oxydationswirkungen kaum je zu ihrer Gewinnung in Anwendung gekommen sind.

Man bereitet salpetrigsaures Gas durch Erwärmen von ca. 50%iger Salpetersäure mit Arsentrioxyd auf dem Wasserbade, eine Methode, die es in ruhigem Strome liefert.

Nimmt man an Stelle der arsenigen Säure Stärke, so erhält man im Gegensatz hierzu einen nur kurze Zeit anhaltenden sehr heftigen Gasstrom.

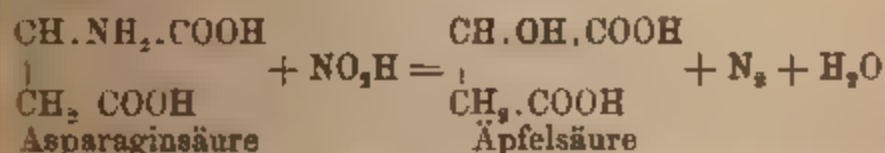
Auch kann man die gasförmige Säure aus salpetrigsaurem Natrium und verdünnter Schwefelsäure entwickeln.

Über die genaue Zusammensetzung der auf einem dieser Wege erhaltenen Gase ist man sich bekanntlich nicht klar und wird wahrscheinlich nur unter gleichen Arbeitsbedingungen ein gleich zusammengesetztes Gasgemisch erhalten. So giebt SILBERSTEIN² an, daß, wenn man in Tribromanilin, welches in Alkohol halb gelöst halb suspendiert ist, unter Abkühlung salpetrige Säure, welche durch Erwärmen von Arsentrioxyd mit Salpetersäure entwickelt wird, im raschen Strome einleitet, man der Hauptsache nach salpetersaures Tribromdiazobenzol erhält. Leitet man dagegen salpetrige Säure, die sich ohne Erwärmen der Arsenigen- und Salpetersäure entwickelt, im langsamen Strome ein, so bildet sich, indem der größte Teil des Tribromanilins selbst bei lange fortgesetztem Einleiten unangegriffen bleibt, Hexabromdiazamidobenzol.

¹ BERTHELOT. *B. Par.* 37. 385. — ² *J. pr. Ch.* 135. 101.

Einen **Überschuß** an eingeleiteter Säure erkennt man nach **BARTH**¹ daran, daß vorgelegtes Barytwasser deutlich trübt wird.

PIRIA² war zuerst mit Hilfe von salpetriger Säure interessanten Umsetzungen gekommen, indem er mit der Hilfe das Asparagin in salpetersaurer Lösung in Äpfelsäure



übergeführt hatte, und nach ihm hatte namentlich **STRECKER**³ mit vielen Amiden die entsprechenden Oxyverbindungen erhalten.

GANAHL⁴ hat aber, wie **CHIOZZA** mitteilt, als erster bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Gas auf Naphtylamin die Bildung eines Körpers beobachtet, welcher an Stickstoff reicher als das Ausgangsmaterial ist. **GRIESS**⁵ gelangte dann bei Einwirkung des Gases auf in Salpetersäure gelöstes *m*-Dinitro-*o*-Amidophenol (Pikraminsäure) zu einem Produkt, welches er in Rücksicht darauf, daß dasselbe vollständig den Typus des Phenols bewahrt und namentlich wegen der eigentümlichen Form, in welcher die Hälfte des Stickstoffs in ihm enthalten ist, in Erwägung eines besseren den Namen **Diazodinitrophenol** gab. Sehr bald fand er,⁶ daß man sowohl in alkoholischer wie in ätherischer salpetersaurer Lösung arbeiten kann, daß aber niedrige Temperatur ein Hauptbedürfnis beim Diazotieren ist, und daß die Einwirkung auf freie Amidogruppen anders, als wenn dieselben an Säure gebunden sind, verläuft.

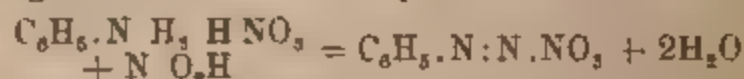
Läßt man auf eine kalte alkoholische Lösung von Amidobenzoessäure salpetrigsaures Gas wirken, so bildet sich Diazoamidobenzoessäure. Setzt man jedoch die Amidobenzoessäure, in kalter wässriger oder alkoholischer Salpetersäure gelöst, der Einwirkung des salpetrigsauren

¹ *M. Ch.* 1. 882. — ² *Ann.* 68. 349. — ³ *Ann.* 68. 54.

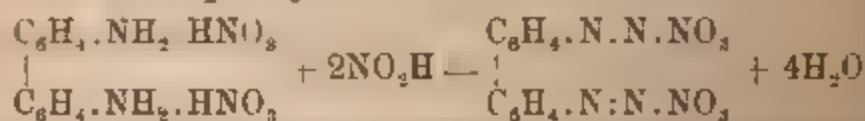
⁴ *Ann.* 99. 240. — ⁵ *Ann.* 113. 207. — ⁶ *Ann.* 120. 126

Gases aus, so scheidet bei Anwendung einer konzentrierten Lösung sehr bald Salpetersäure-Diazobenzoessäure aus.

Zur Darstellung des salpetersauren Diazobenzols¹ liess er salpetrigsaures Gas auf salpetersaures Anilin



Anilinnitrat + salpetrige Säure = Diazobenzolnitrat + Wasser
einwirken, welches mit einer zu seiner Lösung unzureichenden Menge Wasser übergossen war, indem er das sorgte, dass die Temperatur nicht über 30° stieg. Sobald Kalilauge aus einer Probe kein Anilin mehr ausschied, wurde die Reaktion als beendet angesehen und die abfiltrirte wässrige Lösung des Produkts mit dem dreifachen Volum starken Alkohols versetzt. Nach Zugabe von etwas Äther schied sich die neue Verbindung alsdenn fast vollständig in krystallisiertem Zustande ab. Aufstellte er² schon 1867 die erste der nun für die Herstellung der substantiven Farbstoffe so wichtig gewordenen Tetrazoverbindungen dar, indem er eine wässrige Lösung von salpetersaurem Benzidin mit salpetriger Säure behandelte; die von etwas brauner Materie abfiltrirte Lösung lieferte nach Zusatz von Alkohol und Äther krystallisiertes Tetrazodiphenylnitrat



Benzidinnitrat + salpetrige Säure = Tetrazodiphenylnitrat + Wasser

Solche alkoholisch ätherische Mutterlaugen muss man, wie er mittheilt, ehe man sie zum Zwecke der Wiedergewinnung des Äthers der Destillation aus dem Wasserbade unterwirft, mit etwas Wasser schütteln, um etwa in ihnen vorhandene Krystalle in Auflösung zu bringen. Die Unterlassung dieser Vorsichtsmaassregel kann zu den gefährlichsten Explosionen Veranlassung geben.

HEINZELMANN³ leitete durch eine alkoholische Lösung von krystallisirter Anilindisulfosäure in starkem Alkohol

¹ Ann. 137 41. — ² J. B. 1866 461 u. J. pr. Ch. 101. 9

³ Ann. 188 174

petrigsaures Gas und fällte die Lösung mit Äther. Diefangs ölige Abscheidung erstarrte beim Stehen überhwefelsäure zu Krystallen der Diazobenzoldisulfosäure.

Manche Diazoderivate sind auch in absolutem Alkohol löslich. So erhielt ASCHER,¹ nachdem er in diesem mittel Amidotoluolsulfosäure suspendierte, nach dem Einleiten der salpetrigen Säure sogleich einen Brei von krystallisierter Diazotoluolsulfosäure. Nach MOHR² vermag aber Alkohol manchmal die Diazotierung zu verhindern. Er fand nämlich, daß die *p*-Diazobenzilsulfosäure nicht entsteht, wenn man zu der mit absolutem Alkohol übergoßenen Amidosäure salpetrige Säure leitet, daß sie aber erhalten wird, wenn man das Agens auf die mit Wasser bergossene Säure wirken läßt, worauf man sie aus der wässerigen Lösung durch Alkohol fällen kann.

Manche Diazoverbindungen lassen sich aus ihrer wässerigen Lösung nicht einmal durch Eingießen in Äther-Alkohol gewinnen. Sie können aber dann in einzelnen Fällen durch Zusatz von Mineralsäuren teils als reine Diazoverbindung, teils als Salze abgeschieden werden.

So teilt KOLLREPP³ mit, daß, als er Chloramido-phenolsulfosäure in eiskaltem Wasser suspendierte und salpetrige Säure durchleitete, nach kurzer Zeit eine klare Lösung entstanden war, aus der aber selbst beim Eingießen in Äther-Alkohol nichts ausfiel; als er jedoch gasförmige Salzsäure einleitete, erhielt er Krystalle, welche sich als Chlordiazophenolsulfosäure erwiesen, die sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren liefs.

SCHMITT⁴ diazotierte salzsaures Amidophenol in der Art, daß er es mit absolutem Alkohol, welcher mit salpetriger Säure gesättigt war, übergofs, indem er gleichzeitig mit Eiswasser kühlte. Als er hierauf zu der so erhaltenen Flüssigkeit viel Äther setzte, erstarrte das Ganze sehr bald durch die Menge des auskrystallisierenden salzsauren Diazophenols.

¹ Ann. 161. 8. u. 172. 235. — ² Ann. 221. 220.

³ Ann. 234. 29. — ⁴ B. 1. 67.

Die immerhin wenig bequeme Art des Diazotierens mit salpetrigsaurem Gas wird jetzt wohl nur noch in Laboratorien angewendet, wo man aber auch fast wie im grossen nunmehr so arbeitet, daß man in angesäuerten Lösungen der zu diazotierenden Amide Natriumnitritlösung — das Natriumnitrit des Handels pflegt NaNO_2 zu enthalten — fließen läßt,¹ so daß die salpetrige Säure in statu nascendi und quantitativ zur Diazotierung gelangt. Dadurch ist das Diazotieren zu einer leicht ausführbarsten Operationen geworden.

In folgender ebenso präzisen wie klaren Weise beschreibt FRIEDLÄNDER² über das Verfahren, sowie das Verhalten der Substanzen dabei folgendes mit: Aromatische primäre Aminbasen, wie Anilin, Xylidin etc., deren Salze in Wasser leicht löslich sind, werden in saurer Lösung durch Zugabe der molekularen Menge in Wasser gelöst. **Natriumnitrits** fast momentan diazotiert. Schwer lösliche Salze, wie Benzidinsulfat, erfordern eine mehrstündige Einwirkungsdauer; das Gleiche gilt von den in Wasser meist sehr schwer löslichen Amidosulfosäuren, wie Anilsäure, Naphtionsäure. Behufs feinerer Verteilung in Wasser werden diese stets aus ihrer alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden und dann direkt der Diazotierung der molekularen Menge von Natriumnitrit in Gegenwart 1 Mol. Salzsäure ausgesetzt. Nach stündigem Stehen in der Kälte ist dann auch hier die Umsetzung eine vollständige und quantitative.

FISCHER und KUZEL³ lösten z. B. in der Wärme 10 Teile Amidozimmtsäure in 9 Teilen Salzsäure (Gew. 1.19) entsprechend 2 Mol. und in 70 Teilen Wasser. Liessen die Lösung erkalten bis sich eine reichliche Menge von Krystallen abgeschieden hatten, und fügten unter Kühlen und Umschütteln die berechnete Menge Natriumnitrit zu. Gewöhnlich geht hierbei die Salzmasse in Lösung und nach kurzer Zeit scheide

¹ Siehe MEYER und AMBÜHL, B. 8 1074.

² Fortschritte der Farbenfabrikation. I. 542.

³ Ann. 221 272.

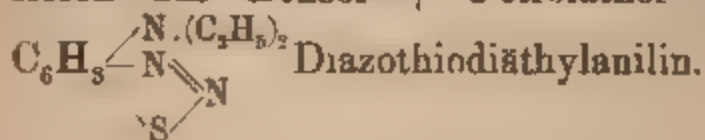
Die salzsaure Diazoverbindung als gelbliches Krystallpulver ab.

ERDMANN¹ verfuhr speziell in folgender Weise: 180 g Naphtionsalz wurden zu 800 ccm in warmem Wasser gelöst und die Lösung wieder abgekühlt. In einer grossen Schale mischt man nun 1—2 l Wasser mit 650 ccm verdünnter Salzsäure von 13% Gehalt oder mit 110—120 g englischer Schwefelsäure und kühlt durch reichlich ein- geworfene kleine Stücke gewaschenen Eises. In diese Schale münden zwei Büretten, von denen die eine mit 10%iger Natriumnitritlösung, die andere, mit sehr feiner Ausflussöffnung versehene, mit der Naphtionsalzlösung angefüllt ist. Zunächst lässt man einige Kubikcentimeter Nitrit einlaufen, dann in kontinuierlichem aber sehr dünnem Strahl von der Naphtionsalzlösung, indem man durch hartiges Rühren mit dem Glasstab ein Zusammenballen derselben in der sauren Flüssigkeit anfänglich ausscheidenden Naphtionsäure verhindert und gleichzeitig so viel Nitrit nachlaufen lässt, dass die Flüssigkeit stets schwach nach salpetriger Säure riecht und ein herausgenommener Tropfen Jodkaliumstärkepapier stark bläut. Im ganzen werden ca. 60 ccm Nitrit verbraucht. Zum Schluss muss auch nach viertel- bis halbstündigem Stehen die Reaktion mit Jodkaliumstärkepapier eintreten, widrigenfalls es noch an Nitrit fehlt. Die rein gelb gefärbte Diazoamidoverbindung wird nach dem Absitzen auf einem Koliertuch gesammelt, mit Wasser gewaschen, abgepresst und auf Thontellern im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Aber es ist, wenn man die Verbindung nicht im trockenen Zustande braucht, vorzuziehen, sie in hohen Cylindern durch Dekantieren auszuwaschen, die Flüssigkeit alsdann auf 1,8 l aufzufüllen und sie so als 10%ige Paste zum Gebrauch aufzubewahren.

GABRIEL² kochte 5 g Amidozimmtsäure mit 7,5 g Salzsäure von 20% und 27,5 g Wasser bis zur Lösung, liess dann abkühlen und setzte zu dem noch lauwarmen Krystallbrei des entstandenen Chlorhydrats nach und nach

eine Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 50 g Wasser. Dabei wird das Magma flüssig; nur geringe Mengen einer gelben Substanz bleiben ungelöst. Man filtriert die Lösung schnell ab und versetzt sie mit dem etwa doppelten Volumen konzentrierter Salpetersäure, wodurch sich sehr bald die gelbbraunen Krystalle des Nitrats der Orthodiazozimmsäure (5 g) ausscheiden.

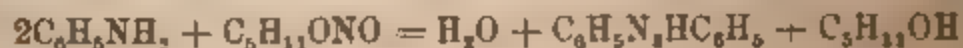
BERNTHSEN¹ löste 3 g Amidodiäthylanilinthiosulfosäure in 0,6 g Kali und Wasser und goss die Lösung in etwa 300 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 15). Zu der stark sauren Flüssigkeit, die durch Eis auf + 3°–5° gekühlt war, wurde langsam eine Lösung von 0,75 g Natriumnitrit gegeben. Die filtrierte Reaktionsflüssigkeit liefert beim Versetzen mit Ammoniak eine feste Fällung, welche von Äther aufgenommen wird. Nach dem Trocknen läßt man die ätherische Lösung verdunsten. Die hinterbleibenden Krystalle werden durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol + Petroläther gereinigt, sie sind



Will man anorganische Salze vermeiden, so säuert man statt mit Salz- oder Schwefelsäure mit Oxalsäure an.

Das anorganische vermeidet man ganz, wenn man als Quelle für die salpetrige Säure Amylnitrit verwendet.

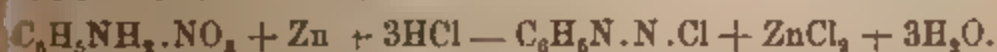
VICTOR MEYER und AMBÜHL² lösten Anilin (2 Mol.) in seinem mehrfachen Volum Äther, fügten genau 1 Mol. Amylnitrit hinzu, und ließen in offenen Schalen über Schwefelsäure verdunsten. Ohne die geringste Harzbildung erhält man schöne, harte, goldgelbe, durchsichtige Krystalle von Diazoamidobenzol, die nur noch abgepresst zu werden brauchen, um den gebildeten Amylalkohol völlig zu entfernen. Ihre Entstehung erfolgt nach der Gleichung



¹ Ann. 251. 56. — ² B. 8. 1074.

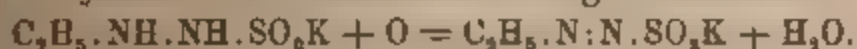
Nach PABST und GIRARD¹ soll Sulfanilsäure mit Blei-amerkrystallen erhitzt werden, um zur Diazoverbindung kommen.

Nach MÖHLAU² erhält man Diazobenzolchlorid bei Einwirkung von 7 Teilen Zinkstaub unter allmählicher Zugabe von 34 Teilen Salzsäure (spez. Gew. 1,16) auf eine gekühlte Lösung von 15,5 Teilen salpetersauren Anilins in 500 Teilen Wasser.



Die Reaktion soll von ganz allgemeiner Anwendbarkeit sein.

Von Hydrazinverbindungen ausgehend kann man durch Oxydation zu Diazoverbindungen kommen:



Äthylhydrazinsulfosaures Kalium Diazöthansulfosaures Kalium.

So kam FISCHER³ zum diazoäthansulfosauren Kalium, als er die konzentrierte wässrige Lösung der Hydrazoverbindung mit einem Überschuss von gelbem Quecksilberoxyd versetzte und sofort filtrierte. Durch Zusatz von Alkohol und schließlich Äther erhielt er die Verbindung in Krystallen.

Während die salpetrige Säure die primären aromatischen Amine in saurer Lösung in Diazoverbindungen (bei Fehlen von Säure in Diazoamidoverbindungen) verwandelt, werden die aliphatischen Amine bekanntlich, wenn sie als Diazoverbindungen als Zwischenprodukt an die Stelle der NH_2 -Gruppe treten, sofort hydroxyliert.

CURTIUS⁴ hat aber dann gezeigt, daß man durch Diazotieren von Estern aliphatischer Amidosäuren zu Diazoverbindungen der Fettreihe kommen kann, welche ebenso reaktionsfähig wie die der aromatischen Reihe sind und deren Untersuchung ihn bekanntlich zu so außerordentlich interessanten Körpern, wie der Stickstoff-

wasserstoffsäure $\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} > \text{N}-\text{H}$, führte.

¹ D. R. P. 6034. — ² D. R. P. 25146. — ³ Ann. 199. 302.

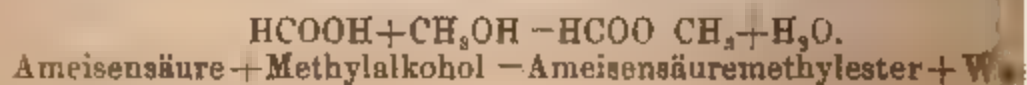
⁴ J. pr. Ch. 146. 401.

Den Diazoessigester stellt man z. B. so dar, daß 50 g auf dem Wasserbade von überschüssiger Salzsäure befreites Amidoessigsäureesterchlorhydrat $\text{CH}_2\text{<}\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{COO} \end{smallmatrix}$ in einem Scheidetrichter von 1 l Inhalt in möglichst wenig Wasser auflöst, wobei Abkühlung bis unter 10° eintritt, und zu dieser Flüssigkeit 25 g Natrium ebenfalls in konzentrierter wässriger Lösung zusetzt. Wenn die Substanzen rein waren, tritt keine Ausscheidung von Diazoessigester ein; sobald man aber tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzufügt, beginnt die Flüssigkeit sich unter allmählicher Temperaturerhöhung zu trüben. Auf der Oberfläche der anfangs milchig erscheinenden Lösung sammeln sich gelbe Öltröpfchen, die schließlich eine ölige Schicht bilden. Es ist aber zu ziehen, die milchige Trübung alsbald mit Äther zu zerschütteln. Der ätherische Auszug wird abgehoben, wiederum Schwefelsäure zugegeben, wieder ausgezogen und so fort, solange noch eine Trübung wahrgenommen werden kann. Aus der ätherischen Lösung wird der Diazoessigester gewonnen, wobei wegen seiner explosiven Eigenschaften durchaus Vorsicht geboten ist.

Estergewinnung.

Man versteht unter Estern Säureäther; sie sind als Alkohole zu betrachten, deren alkoholischer Wasserstoff durch Säureradikale, oder als Säuren, deren Karbonsäurewasserstoff durch Alkoholradikale vertreten ist.

Man erhält Säureester durch **Einleiten von trockenem salzsauren Gas** in eine, wenn nötig, erwärmte Lösung der betreffenden Säure oder eines Säureanhydrids in einem entsprechenden Alkohol. Die wasserentziehende Wirkung der trockenen Salzsäure bewirkt die Esterbildung



Man kann auch von den Silbersalzen der betreffenden Säuren ausgehen, diese im wasserfreien Alkohol suspendieren und nunmehr die Salzsäure einleiten.¹

Aus zweibasischen Säuren vermögen sich unter diesen Bedingungen saure Ester zu bilden.

Da fast alle Ester in Wasser unlöslich sind, gewinnt man sie, nachdem die Flüssigkeit mit salzsaurem Gas gesättigt ist und wohl auch längere Zeit damit gestanden hat, durch Eingießen derselben in viel Wasser, worauf sie sich als Öle abscheiden. Falls sie ein wenig löslich sind, muß das Wasser mit Äther ausgeschüttelt werden. Zugabe von Kaliumkarbonat zum Wasser erleichtert das Ausschütteln meist bedeutend, das die Ester in einer starken Pottaschelösung weit weniger löslich zu sein pflegen.

Aus den Ölen erhält man den größten Teil von ihnen durch fraktionierte Destillation im reinen Zustande, indem sie, wenn sie nicht von Ausgangsmaterialien mit allzu komplizierter Strukturformel herkommen, meist bei gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt flüchtig sind.

Ausnahmen, wie der Benzoesäureisopropylester, der nach LINNEMANN² bei der Destillation sich völlig in Benzoesäure und Propylen spaltet, sind so selten, daß dieses Verhalten geradezu zur Erkennung von Isopropylalkohol dienen kann. Auch teilen ANSCHÜTZ und BENNETT³ mit, daß der Linksäpfelsäuredimethylester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck quantitativ in Fumarsäuredimethylester und Wasser zerfällt.

Ist das Ausgangsmaterial eine feste Säure gewesen, so muß man das durch Eingießen in Wasser erhaltene Öl mit alkalischem Wasser waschen, um den nicht-veresterten Teil derselben — die Veresterung nach dieser Methode verläuft durchaus nicht quantitativ — zu entfernen. Läßt man ihn darin, so scheidet er sich nämlich während der Destillation in festem Zustande aus und veranlaßt meist das Springen der Kolben.

¹ Ann. 52. 283. ² Ann. 161. 15.

³ Ann. 254. 164.

ANSCHÜTZ und PICTET¹ machen darauf aufmerksam, daß manche Ester beim Eingießen in Wasser teilweise partiell verseift werden, so Weinsäureester und Traubensäureester, wodurch es unmöglich ist, sie auf diese Weise saurefrei und neutral zu gewinnen. Man kommt also zu denselben (abgesehen von anderen Arten der Darstellung, wie mit Hilfe der Silbersalze, siehe weiter unten) durch fraktionierte Destillation der mit Salzsäure gesättigten Lösungen, welche, wenn nötig, im luftverdünnten Raum ausgeführt wird.

Die Bildung der Ester beruht also auf einer Wasserentziehung durch das salzsaure Gas. Die durch diese Reaktion selbst sich bildende Menge an diesem, welche im Gemisch gelöst bleibt, muß daher auf deren Verleibung störend wirken, und es entspricht ganz dieser Anschauung, daß wenn man sie so weit wie möglich entfernt, die Ausbeute an Ester sich wirklich beträchtlich steigert, wie ebenfalls ANSCHÜTZ und PICTET² gezeigt haben.

Sie übergossen gepulverte Weinsäure mit dem gleichen Gewicht Alkohol (Methyl-Äthyl-Propylalkohol), leiteten bis zur völligen Sättigung unter Kühlung Salzsäure ein, ließen mindestens 24 Stunden stehen, saugten dann die von etwas ungelöster Säure abgegossene Flüssigkeit durch einen trockenen Luftstrom und befreiten alsdann das Reaktionsprodukt durch Erhitzen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter stark vermindertem Druck völlig von Alkohol und wässriger Salzsäure. Von der erwähnten Voraussetzung ausgehend, setzten sie abermals das gleiche Quantum Alkohol zu und leiteten nochmals Salzsäure ein, worauf sie schließlich den Ester durch fraktionierte Destillation im stark luftverdünnten Raum reinigten. Die Ausbeute betrug bis 70%, der theoretisch sich berechnenden Menge.

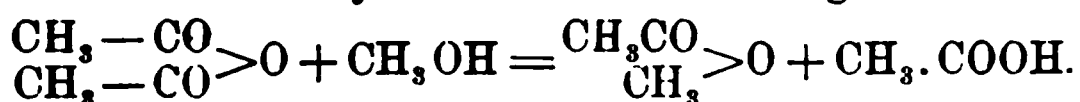
Entgegen der Behauptung, daß nach dieser als gewöhnlich allgemein verwendbar zu bezeichnenden Methode der Ester der Oxyglutarsäure³ nicht zu erhalten sei, zeigten sie, daß er auf dieser Art sehr wohl gewinnbar ist und eine

¹ B. 13. 1175. — ² B. 13. 1176. — ³ B. 24. 3250.

zersetzt unter etwa 11 mm Druck bei 150° siedende Flüssigkeit¹ darstellt.

Manche Säuren, z. B. die Terephtalsäure,² esterifizieren oh allerdings wegen ihrer Schwerlöslichkeit im Alkohol r schwierig nach diesem Verfahren. In solchen Fällen ht man besser vom betreffenden Säurechlorid aus. (Siehe eiterhin.)

Kocht man ein **Säureanhydrid** mit einem Alkohol, o erhält man ebenfalls Ester z. B. aus Essigsäureanhydrid und Methylalkohol den Essigsäuremethylester



Manche Ester, wie der $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephthalsäureimethylester,³ verharzen in kürzester Zeit bei Luftzutritt.

Eine ebenfalls sehr häufig gebrauchte Darstellungsmethode der Ester ist die Destillation einer Mischung der Salze einer organischen Säure und des betreffenden Alkohols mit **Schwefelsäure**; seltener werden freie organische Säuren verwendet, obgleich MARKOWNIKOFF⁴ nachgewiesen hat, daß, ähnlich wie bei der seiner Zeit Epoche machenden Darstellung des gewöhnlichen Äthers nach der bis heute üblichen Methode von BOULLAY, verhältnismäßig kleine Quantitäten Schwefelsäure im stande sind, beträchtliche Mengen einer Mischung von Alkohol und einer organischen Säure in Ester zu verwandeln. — Er verfuhr folgender Art: Schwefelsäure wurde in eine Retorte gebracht, diese im Bade auf 130° erhitzt und sehr langsam ein molekulares Gemisch aus Alkohol (93%) und Essigsäure zufließen gelassen. Bei Anwendung von 10 g Schwefelsäure, 50 g Essigsäure (spez. Gew. 1,065) und 38 g Alkohol dauerte die Reaktion 4 Stunden, und wurden 70 g Essigester erhalten. Die Schwefelsäure wurde weiter verwandt und schließlic mittelst der 10 g 232 g roher Essigester gewonnen.

¹ B. 25. 1926. — ² Ann. 245. 140. — ³ Ann. 258. 18.

⁴ B. 6. 1177.

Die Methode kann auch zur Darstellung zweibasischer Ester dienen; eine ununterbrochene Darstellung derselben ist aber wegen deren Schwerflüchtigkeit ausgeschlossen. Sie giebt jedoch auch so sehr gute Ausbeuten, denn 2 g Bernsteinsäure, 8 g Alkohol und 1 g Schwefelsäure gaben nach zweistündigem Kochen am Rückflußkühler 2 g rohen Bernsteinsäureester, während die Theorie 28 g erfordert. Seine Abscheidung erfolgte wie beim Salzsäureverfahren durch Eingießen in Wasser.

BÖTTINGER¹ vermied die ungünstige Einwirkung derselben so: Nachdem er ein Gemisch gleicher Räume von Brenztraubensäure und Alkohol vorsichtig mit dem halben Volum konzentrierter Schwefelsäure versetzt hatte, das völlige Erkalten der Lösung abgewartet hatte, gab er das Reaktionsgemisch in Äther, der auf Wasser schwamm. Dieser hinterließ dann nach dem Verdunsten den Brenztraubensäureäthylester, der so unbeständig ist, daß er mit Wasser in Berührung, in kurzer Zeit in seine Komponenten zerfällt.

Als er² α -Oxyvitinsäure in Methylalkohol löste und konzentrierte Schwefelsäure zutropfte, welche die Säure teilweise abschied, wurde das Gemisch beim Erwärmen auf 50° wieder völlig flüssig, und die Esterbildung vollzogen sich in gewünschter Weise. HOUGOUNENG³ giebt im Gegensatz zu MARKOWNIKOFF an, daß derartige Esterifikationen sich in ganz kurzer Zeit zu vollziehen vermögen. Er erhielt, als er gleiche Moleküle Monochloressigsäure und Amylalkohol unter Zusatz von sehr wenig Schwefelsäure einige Minuten zum Sieden erhitzte, die Ester. Eingießen in Wasser sofort den gewünschten Ester.

Trotz dieser günstigen Erfahrungen werden die Umsetzungen zwischen **Salzen**, Alkohol und Schwefelsäure häufiger angewendet; selbstverständlich wird man sie immer ausführen, wenn das Salz bequemer als die freie Säure zugänglich ist.

¹ B. 14 317. — ² B. 13 2345.

³ B. Par. 45 328

Man erhält nach dem Verfahren vorzügliche Ausbeuten.

PIERRE und PUCHOT¹ versetzten eine Mischung von 78 g trockenem buttersauren Kalium in kleinen Stücken mit 180 g Propylalkohol nach und nach unter Umrühren mit 295 g Schwefelsäure. Nachdem etwas mehr als $\frac{3}{4}$ der Schwefelsäure zugesetzt war, trat freiwilliges Sieden ein, worauf die Flüssigkeit sich in zwei Schichten, eine obere ätherische und eine untere Salzmasse, trennte. Nach Zusatz des Restes der Schwefelsäure wurde erkalten gelassen und hierauf die Flüssigkeit und der Rückstand mit Wasser behandelt. So wurden 382 g, nahezu 98% der theoretischen Menge, an Ester erhalten.

Tritt freiwilliges Sieden nicht ein, wie bei der Darstellung des valeriansauren Butyls² (Ausbeute 97%), so erhitzt man schliesslich während 40—45 Minuten auf eine dem Siedepunkte naheliegende Temperatur.

Zur Darstellung des Malonsäureäthylesters ging CONRAD vom rohen Calciumsalz der Säure aus. Er kochte monochloressigsäures Natrium mit Cyankalium. Nach Zugabe der nötigen Quantität Natronlauge kam er durch weiteres Kochen zu einer Lösung von malonsaurem Natrium. Aus der mit Salzsäure neutralisierten Lösung fällte er die Säure als Kalksalz. Das Calciumsalz trocknete er bei 150°, setzte die vierfache zur Esterbildung notwendige Menge an absolutem Alkohol und die auf das Calcium berechnete Menge konzentrierter Schwefelsäure zu und erhitzte die Mischung auf dem Wasserbade 24 Stunden. Nachdem vom Calciumsulfat abfiltriert war, wurde durch Destillation aus dem Wasserbade der grösste Teil des Alkohols wiedergewonnen und durch Wasserzusatz der Ester abgeschieden. Die Ausbeute beträgt 40—50% der theoretischen.

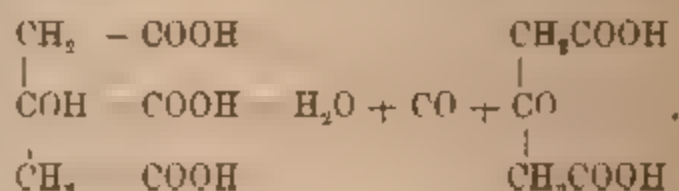
CLAISEN und CRISMER³ haben aber jetzt gezeigt, daß, wenn man so verfährt, daß man aus chloressigsäurem Kalium und Cyankalium erhaltenes cyanessigsäures Kalium mit Alkohol übergießt und nun Salzsäure einleitet, also

¹ Ann. 163. 272. — ² Ann. 163. 285. — ³ Ann. 218. 131.

die Verseifung der Cyangruppe mit der gleichzeitigen Esterificierung verbindet, — eine Methode, die BACKUNTS und OTTO¹ zuerst empfohlen wurde —, in den Malonsäureester bequemer und in reicherer Ausbeute erhält.

Befindet man sich in der Lage, den Ester einer Säure darstellen zu wollen, welche ihrerseits in einer konzentrierten Lösung von Schwefelsäure gewonnen wird, so kann man diese Lösung direkt in den Alkohol gießen. Zur Darstellung des Acetondikarbonsäureesters² verfährt man folgendermaßen:

Ein Teil 12 Stunden bei 150° getrockneter Citronensäure wird auf dem Wasserbade mit 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure so lange erhitzt, als Kohlenoxyd entweicht,



wobei die Acetondikarbonsäure entsteht. Diese Abspaltung von Kohlenoxyd durch Schwefelsäure ist ja eine bei vielen α -Oxysäuren³ eintretende Reaktion. Die Reaktionsmasse von Citronensäure und konzentrierter Schwefelsäure gießt man alsdann unter guter Kühlung in absoluten Alkohol. Nach zwölfstündigem Stehen wird mit Kochsalz versetztem Wasser verdünnt und der gebildete Äthylester durch zehnmaliges Ausschütteln mit Äther extrahiert.

Die Einwirkung von Säure auf eine Mischung eines betreffenden Salzes mit dem Alkohol kann auch zur Gewinnung von Estern mit einer anorganischen Säure dienen. So ist nach WITT⁴ der einfachste Weg für die Darstellung von Äthyl Isobutyl- und Amylnitrit folgende. Man mischt eine verdünnte wässrige Lösung von Natriumnitrit mit etwas mehr als der theoretischen Menge

¹ B. 9. 1590. ² D. R. P. 32 245 — ³ Ann. 264. 262.

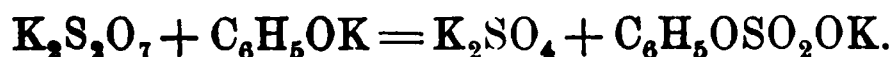
⁴ B. 19. 915.

alkohols und läßt in der Kälte verdünnte Salzsäure fließen. Äthylnitrit entweicht bei der Reaktion als Gas, welches gewaschen, getrocknet und durch Kälte verdichtet wird. Die höheren Homologen scheiden sich als ölige Schichten ab, welche, abgehoben und rektifiziert, als betreffende Nitrit sofort rein in fast quantitativer Ausbeute liefern.

Für gewisse Zwecke wird die Schwefelsäure passend durch ihre sauren Salze ersetzt. So erhält man,¹ wenn man 9 Tle. Phenol, 3 Tle. Methylalkohol, 14 Tle. **Kaliumdisulfat** einige Stunden im Einschlußrohr auf 150—160° erhitzt, aus dem Phenol Anisol (Phenolmethylester), und als Kaliumpyrosulfat, dessen richtige Beschaffenheit notwendige Bedingung ist, dient zur Gewinnung der Ätherschwefelsäuren der Phenole.

Nach BAUMANN² verfährt man zu deren Gewinnung folgendermaßen:

100 Tle. Phenol werden mit 60 Tln. Kaliumhydroxyd und 80—90 Tln. Wasser in einem geräumigen Kolben zusammengebracht. Sobald die Mischung auf 60—70° erkaltet ist, werden 125 Tle. feingepulvertes **Kaliumpyrosulfat** allmählich in dieselbe eingetragen. Nachdem die Masse unter häufigem Schütteln 8—10 Stunden bei 50—70°, über welche Temperatur man nicht hinausgehen darf, erhalten ist, ist die Reaktion im wesentlichen vollendet. Der Inhalt des Kolbens wird mit siedendem Alkohol von 95% extrahiert und heiß filtriert. Das Filtrat erstarrt zu einem Brei von phenolschwefelsaurem Kalium. Die Ausbeute beträgt 25—30% von der Menge des angewandten Phenols an diesem leicht zersetzlichen Salze,



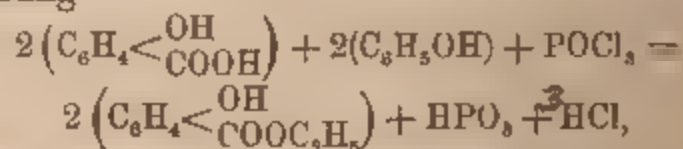
Auf dieselbe Art kommt man zu den Ätherschwefelsäuren der Oxysäuren. Man löst z. B. 10 Tle. Salicylsäure mit 8 Tln. Ätzkali in ca. 25 Tln. Wasser und setzt unter schwachem Erwärmen und beständigem Schütteln 17 Tle. gepulvertes pyroschwefelsaures Kalium

¹ D. R.-P. 23 775. — ² B. 11. 1907. u. Z. 2. 337.

allmählich zu. Nach einigen Stunden wird die M mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90% extrahiert, und das Filtrat giebt nach dem Versetzen dem gleichen Volumen Äther eine dicke Flüssigkeit, die gesuchte Salz enthält. Sie wird in wenig Wasser g mit Essigsäure neutralisiert und mit absolutem Al bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach einiger krystallisiert dann das salicylsäure-ätherschwefel Kalium aus.

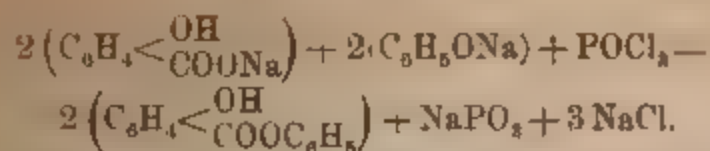
Von NENCKI¹ rührt die wichtige Beobachtung, daß die wasserentziehende Kraft des **Phosphorchlorids** besonders zur Gewinnung von Phenol geeignet ist. Man erhält nach SEIFERT² nahezu quantitative Ausbeuten und sehr reine Produkte, wenn mit einem nicht zu starken Überschuß der theoretischen Menge Phosphoroxychlorid arbeitet und die Reaktion bei möglichst gemäßigter Temperatur langsam ausführt. Ein Gemisch gleicher Teile Ameisensäure und Phenol wurde auf 80° erwärmt und allmählich mit $\frac{1}{3}$ Mol. (aber wohl besser $\frac{1}{2}$ Mol. Der Verfall des Phosphoroxychlorid behandelt, das flüssige Produkt nach Beendigung der Salzsäureentwicklung in kalte verdünnte Sodalösung gegossen und das ausgeschiedene Öl im Vakuum rektifiziert.

Die Darstellung des Phenylsalicylats (Salols)³ nach der Gleichung



wobei die Ausbeute nach SEIFERTS Art zu arbeiten 92,5% beträgt, kann in ihrer Ausbeute noch beträchtlich gesteigert werden, wenn die nach der Gleichung tretende Metaphosphorsäure, welche Veranlassung zur Entstehung von Phosphorsäurephenylestern giebt, durch ein Metall gebunden wird. Man erreicht dieses dadurch, dass man statt freier Salicylsäure und Phenol die entsprechenden Natriumverbindungen oder andere Metallsalze anwendet.

¹ J. pr. Ch. 133, 282. — ² J. pr. Ch. 139, 467. — ³ D.-R. P. 38



Die Ausführung des Verfahrens ist die, daß man die Natriumverbindungen der Salicylsäure und Phenole oder Naphthole mit Phosphoroxychlorid (an dessen Stelle auch Phosphorpentachlorid treten kann) zusammenschmilzt. Die Temperatur ist im Original nicht angegeben. SELFERT erhitzte bei seiner Saloldarstellung auf 135°.

Außer nach diesen Verfahren werden Ester auch sehr häufig durch doppelte Umsetzung von Salzen mit Alkylhalogenüren, durch Destillation mit äthylschwefelsauren Salzen, oder durch Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole erhalten.

Man übergießt im allgemeinen die Salze mit Äther, Alkohol etc. und giebt die zweckmäßig meist mit Äther verdünnten Alkylhalogenüre zu; Bromüre sollen dabei manchmal bessere Resultate geben als Jodüre.

Äthylschwefelsaure Salze löst man in Wasser (Alkohol) und giebt diese Lösung zu der Lösung des organischen Salzes, worauf, wenn nötig, in Autoklaven erhitzt und schließlich destilliert oder mit Äther extrahiert wird. (Siehe S. 269).

Für Umsetzungen mit **Alkylhalogenüren** sind Silber-salze am beliebtesten, obgleich sie nicht jedesmal die geeignetsten sind. Man erhitzt das Gemisch am Rückflußkühler, oder, wenn nötig, im Einschlufsrohr.

So erhielt STRECKER¹ durch Erhitzen von Xantinsilber mit Jodmethyl ein Methylxanthin, welches mit dem Theobromin nicht identisch war. FISCHER² kam dagegen zu diesem, als er an Stelle des amorphen Silbersalzes das krystallinische Bleisalz anwandte. Das bei 130° getrocknete Salz wurde mit der 1³/₄fachen Gewichtsmenge Jodmethyl im Einschlufsrohr 12 Stunden auf 100° erhitzt. Es findet vollständige Umsetzung statt, und der Röhreninhalt ist in eine fast trockene, durch

¹ Ann. 118. 172. ² B 15. 454.

Jodblei stark gelb gefärbte Masse verwandelt. Er wurde mit Wasser ausgekocht, und das Filtrat, nachdem durch Schwefelwasserstoff ein wenig Blei ausgefällt war, nach dem Übersättigen mit Ammoniak eingedampft, woraus sich Theobromin ausschied.

SEIDEL¹ teilt mit, daß, wenn man das Silbersalz der Fulminursäure mit Jodäthyl am Rückflußkühler kocht, eine Veränderung kaum wahrzunehmen ist, daß man dagegen den Ester $C_3H_3N_3O_3(OC_2H_5)$ quantitativ erhält, wenn man das Salz mit Jodäthyl im Einschlussrohr nur wenige Minuten auf 80—90° erwärmt.

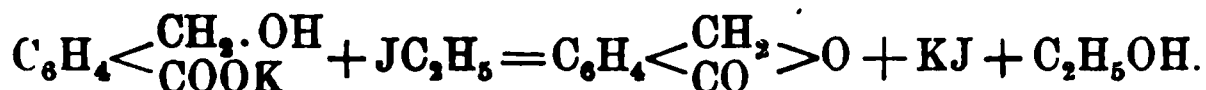
Auch Kaliumsalze werden viel für derartige Umsetzungen verwendet. Man stellt sie nicht erst als solche dar, sondern neutralisiert die betreffende Säure mit der nötigen Menge Kaliumoxydhydrat oder -karbonat, giebt Jodmethyl etc. hinzu und erhitzt, wenn nötig, ebenfalls im Einschlussrohr.

Nach vielen vergeblichen Versuchen konnte LADENBURG² nur in folgender Art zum Ester der Nipicotinsäure kommen: Genau abgewogene Mengen des Chlorhydrats der Säure und Natriumcarbonat — 1 Mol. auf 1 Mol. — wurden in wässriger Lösung eingedampft, bei 130° getrocknet, die braune äußerst hygroskopische Masse im heißen Mörser gepulvert und mit 1 Mol. Jodmethyl im Einschlussrohr 5—6 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, nach Wasserzusatz der Alkohol verdampft und mit überschüssigem frisch gefüllten Chlorsilber geschüttelt. Das Filtrat wird durch Sublimatlosung in ein schwerlösliches Quecksilberdoppelsalz verwandelt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach erneutem Filtrieren und Eindampfen krystallisiert ein Chlorhydrat, welches die Zusammensetzung des Nipicotinsäuremethylesterchlorhydrats $C_5H_9O_2CH_3NH \cdot HCl$ besitzt.

Ein Verlauf derartiger Umsetzungen in etwas anderem Sinne ist außerordentlich selten beobachtet. In der Beziehung teilt HJELT³ mit, daß, wenn das Kaliumsalz

¹ B. 25. 431 · B. 25. 2771 — ³ B. 25. 525

er Benzylalkohol-*o*-karbonsäure in alkoholischer Lösung mit Äthyljodid am Rückflusskühler erwärmt wird, infolge der Unbeständigkeit des Esters der Säure Phtalid entsteht,



Natriumsalze sind ebenfalls verwendbar und werden in der Technik der Billigkeit halber vorgezogen. So erhält man den Äthylester einer Rosanilinsulfosäure,¹ indem man 10 kg Natronsalz dieser Säure, 50 l Wasser, 50 l Alkohol (spez. Gew. 0,830) und 750 g Natronlauge von 1,38 spez. Gew. unter Zusatz von 1,3 kg Jodäthyl am Rückflusskühler erhitzt, bis die zuvor gelbbraune Flüssigkeit eine violettrote Färbung angenommen hat. Hierauf werden wiederum 750 g Natronlauge von demselben spezifischen Gewicht und 1,3 kg Jodäthyl zugegeben und dieser Zusatz nach jedesmaligem Eintreten der violetten Färbung so oft wiederholt, bis im ganzen 4,5 kg Natronlauge und 7,8 kg Jodäthyl verbraucht sind. Es sei hier zugleich die Methode angegeben, wie zufolge dieses Patentes das Jod wiedergewonnen wird, eine Aufgabe, welche ja auch in Laboratorien oft zu erfüllen ist.

Nach beendeter Reaktion wird das Produkt mit Salzsäure neutralisiert, der Alkohol abdestilliert und zu dem erkalteten Destillationsrückstand eine wässrige Lösung von schwefliger Säure bis zum Vorwalten dieser gegeben. Nach 12 Stunden ist die Flüssigkeit nahezu entfärbt, und fällt sich das Jod als unlösliches Kupferjodür ausfallen.

Wie durch Einwirkung der Alkylhalogenüre auf Alkalisalze sich Ester bilden, so kann man umgekehrt durch Einwirkung von Säurechloriden auf Kalium- und Natriumalkoholat zu Estern gelangen. Man gießt dazu das Chlorid zu dem mit Alkohol verdünnten Alkoholat. Selten wird man von dieser einfachen Methode abweichen, wie es EMERY² gethan, der Bernsteinsäuredimethylester

¹ D. R.-P. 2086.

² B. 22. 3185.

durch Einwirkung von Succinylchlorid auf trockenes Natriummethylat in ätherischer Lösung gewann.

Die große Reaktionsfähigkeit der Säurechloride liefert aber auch Ester, wenn man sie direkt in den betreffenden Alkohol einfließen läßt, indem salzsaures Gas entweicht, und es mag weit öfter, als es zur Sache geschieht, angebracht sein, sich des Umwegs über das Chlorid zu bedienen, um den Ester der betreffenden Säure zu erhalten. Von der Terephthalsäure wurde bereits erwähnt, daß sie sich für die Veresterung mittelst Säurechlorid wenig eignet. Dagegen erhielt BAEYER¹ den Methyl ester in guter Ausbeute, als die fein gepulverte Säure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt und die so erhaltene Flüssigkeit in überschüssigen Methylalkohol eingetragen wurde. Aus dem Holzgeist scheide sich der Ester sehr bald in Folge seiner Schwerlöslichkeit fast vollständig ab. Auf dieselbe Weise gewann RUDOLPH den Methyl ester der Dichlormukonsäure; auch dieser wird grobentheils direkt aus dem Holzgeist aus; der Ester wurde auf Wasserzusatz erhalten.

Ganz besonders zur Esterbildung geneigt ist Benzoylchlorid. SCHOTTEN² stellte z. B. Benzoylpiperidin so dar, daß er Piperidin und Benzoylchlorid in Gegenwart der der entstehenden Salzsäure äquivalenten Menge Natronlauge zusammengab. BAUM³ zeigte dann die allgemeine Verwendbarkeit des Verfahrens. Selbst wässrige Lösung von Alkoholen aller Art, die schwach alkalisch sein müssen, bildet es sofort die in Wasser meist ganz unlöslichen Benzoessäureester. (Siehe Seite 79.) Ebenso liefert es Benzoessäureester der Aminosäuren und der Kohlenhydrate aus wässriger Lösung.

BAUMANN⁴ löste z. B. 5 g Traubenzucker in 100 Wasser, vermischte mit 210 ccm Natronlauge von 10° und gab 30 ccm Benzoylchlorid zu. Nachdem bis zum Verschwinden des Geruchs nach Benzoylchlorid geschüttelt

¹ Ann. 245. 140 — ² Ann. 256. 7. — ³ B. 17. 2545

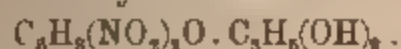
⁴ Z. 9. 465 — ⁵ B. 19. 3219

hatten sich 13 g Ester (hauptsächlich Tetrabenzoylphenylzucker) gebildet.

In gleicher Weise wie die eigentlichen Säurechloride, schwächer, reagieren die Sulfochloride, und nach GIAPARELLI¹ thut man gut ihre Einwirkung auf Phenole durch Zugabe von Zinkstaub oder Chlorzink zu unterstützen.

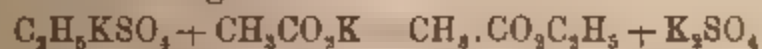
In manchen Verbindungen, die nicht Säurechloride sind, wird ebenfalls das Chloratom durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge gegen die entsprechenden Alkoholreste ausgetauscht. Ausführlich untersucht hat in der Beziehung WILLGERODT² die Einwirkung alkoholischer Kaliumhydroxydösungen auf α -Dinitrochlorbenzol, gelöst in derselben Alkoholart, und so α -Dinitrophenyläthylester, -äthylester, -phenylester etc. dargestellt.

Er löste z. B. α -Dinitrochlorbenzol in Holzgeist und ließ langsam unter Umschütteln methylalkoholische Kalilauge zu. Die Umsetzung zum Ester (α -Dinitroanisol) vollzieht sich sofort. Nach dem Abdestillieren des Holzgeistes und Umkrystallisieren aus Alkohol ist er rein; in derselben Art kam er zu den anderen Estern. Er löste er das Chlorid in kochendem Glycerin; — es ist darin sehr schwer löslich, — und gab die berechnete Menge alkoholischer Glycerinlösung zu, worauf sich der Mono- α -nitrophenylglycerinäthylester bildete



Überschuß an Alkali ist zu vermeiden, weil er sofort wieder verseifend wirkt.

Die Esterbildung beim Erhitzen der Salze organischer Säuren mit ätherschwefelsauren Salzen vollzieht sich nach der Gleichung



Äthylschwefelsaures Kalium + essigsäures Kalium — Essigsäureäthylester + Kaliumsulfat.

Auch die Salze von Phenolen reagieren in derselben Weise; so stellten WESELSKY und BENEDICT³ Resorcin-

¹ J. B. 1881. 539. — ² B. 12 762. — ³ M. Ck. 1. 91.

ester dar, indem sie 200 g Resorcin, 400 g Ätzkali und 800 g äthylschwefelsaures Kalium nebst so viel Alkohol, daß die Mischung eine dünnbreiige Beschaffenheit annahm, einige Tage am Rückflußkühler kochten.

HLASIWETZ und HABERMANN¹ erhielten den Monomethylester des Hydrochinons $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ | \\ OH \end{smallmatrix}$ so, daß sie 10 g Hydrochinon, 15 g methylschwefelsaures Kalium und 6 g Ätzkali nach einiger Mischung im Rohr durch 6 Stunden auf 170° erhitzen. Als HABERMANN² aber nach derselben Methode unter Abänderung der molekularen Gewichtsverhältnisse den Diäthylalizarinester darzustellen wollte, war die Ausbeute sehr schlecht.

Auch hier sind Silbersalze wohl meist den Kaliumsalzen vorzuziehen. So berichten BRASCH und FREYSSER³, daß das Silbersalz des Nitrokresols sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl vollkommen umsetzt, während das Kaliumsalz selbst am Rückflußkühler nicht reagiert. Allerdings liefs sich auch mit diesem im Einschlufsrohr durch vierstündiges Erhitzen auf 100° eine Umsetzung erzwingen.

BRÜHL⁴ erhielt den Menthyläthylester $C_{10}H_{19}O \cdot C_2H_5$, als er 50 g Menthol $C_{10}H_{19}OH$ in 30 g trockenem Toluol löste, 8 g Natrium zugab und unter Rückfluß im Ölbad zum Sieden erhitze. Nach 15 Stunden wurde das unangegriffen gebliebene Natrium entfernt, die Mentholatlösung mit überschüssigem Jodäthyl versetzt und im Ölbad bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht. Nach Entfernung des entstandenen Jodnatriums mit Wasser wurde die wieder getrocknete Lösung nach dem Übertreiben des Toluols und Jodäthyls schliesslich in der Luftleere fraktioniert.

Sehr merkwürdig ist, daß Salicylsäure,⁵ wenn sie für sich allein auf 160—240° erhitzt wird, und während des Erhitzens das Wasser entfernt und der Luftzutritt

¹ Ann. 177. 340. — ² M. Ch. 5. 228. — ³ B. 24. 1961.
B. 24. 3376. — ⁴ D. R. P. 62276.

möglichst verhindert wird, in Salol (Salicylsäurephenyl-
ter) überzugehen vermag, wobei die Ausbeute eine
quantitative ist. Das Verhalten von Oxysäuren, deren
Constitution entsprechende Esterbildungen ermöglicht,
heint bisher nicht untersucht zu sein.

Kaliumhydroxyd-(Natriumhydroxyd-) Schmelzen.

Das Verschmelzen mit Alkali ist eine öfters mit
organischen Substanzen (Sulfosäuren, Harzen u. s. w.) vor-
genommene Operation, die aus ihnen bestimmte wohl-
charakterisierte Spaltungsprodukte zu gewinnen gestattet.
Z. B. erhielten HLASIWETZ und HABERMANN¹ aus dem
Gentisin Gentisinsäure etc. nach der Gleichung



Kalischmelzen erfordern weniger hohe Temperatur als
Natronschmelzen, aber nicht immer wirkt Ätzkali wie
Ätznatron, und auch die angewandte Temperatur macht
ihren Einfluß geltend. Bisher wurden sie fast nur in
Silbertiegeln über freier Flamme ausgeführt. Weit besser
arbeitet man aber nach LIEBERMANN² folgender Art:

Für die Kalischmelze sind, wie er gefunden, Schalen aus
Nickel ganz vorzüglich geeignet. Behufs Erhitzung sind
dieselben in den aufgebogenen Ring eines kupfernen Bades
eingesetzt, welches dem konstanten Trockenapparat von
VICTOR MEYER nachgebildet ist. Ein Rohrstutzen im
Deckel dient zum Einsetzen eines Kühlrohrs. Das Bad
kann mit hochsiedenden Substanzen, wie Naphtalin,
Anthracen, Anthrachinon und anderen beschickt und die
Schmelze hierdurch bei der Siedetemperatur dieser Ver-
bindungen ausgeführt und, fast ohne zu rühren, sich selbst

¹ J. B. 1874. 901. — ² B. 21. 2528.

überlassen werden. Anthrachinonsulfosäure versetzt sich mit Kali leicht bei der Temperatur des siedenden Naphtalins. Anthracensulfosäure verschmolz nicht.

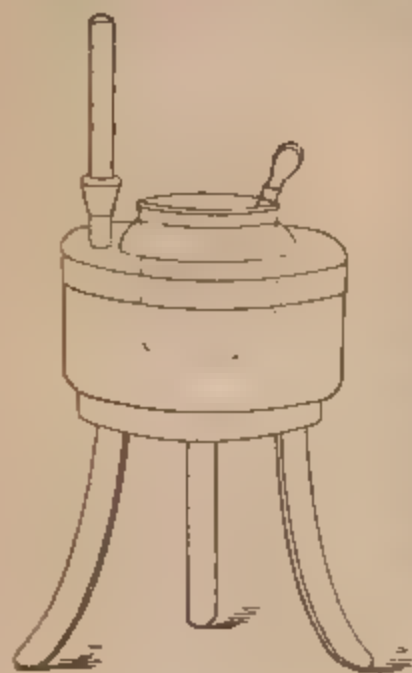


Fig. 38.

Dampfe dieses Kohlenwasserstoffes wohl aber sehr gut im Antirückflussdampfe. Siedendes Anthracen wird man nur in extremen Fällen als Wärmequelle zu benutzen benötigt sein.

Sind die zu verschmelzenden Körper wasserlöslich, so lösen sie in möglichst wenig davon das Kali zu und eventuell etwas Wasser, so daß sich Ganze ordentlich vermischen. Man verwendet bis zum 15% des Gewichtes der Substanz an

Verfasser¹ bedient sich gewöhnlich des folgenden beschriebenen Apparates:



Fig. 39
Gläserner
Apparat für
Kalium-
hydroxyd-
schmelzen

Ein größeres Reagensglas von ca. 4 cm Durchmesser und 30 cm Länge wird in ein flaches, auf den Rand aufgesetztes Korkes in einen weiteren Glasmantel, ein kleineres Glas von der gleichen Form, 4,5 cm Durchmesser und 35 cm Länge, hineingehängt. In dem äußeren Mantel befindet sich ein Körper von bekanntem Siedepunkt, womit die Temperatur der Schmelze festgesetzt ist. Selbst bei 250° wird das innere Reagensglas vom verflüssigten Alkali durchaus nicht angegriffen, und da man im Apparate ca. 10 g auf einmal verarbeiten, die Vorgänge im Reagensglas genau beobachten, auch die entweichenden Gase auffangen kann, ist das Verfahren handlich als das Arbeiten in offenen Silber- oder Kupfergefäßen, solange es sich nicht um die Bewältigung noch größerer Substanzmengen in einer Charge handelt.

HEUMANN¹ führte seine Schmelze zur synthetischen Gewinnung des Indigo folgender Art aus: Ein Teil Phenylamidoessigsäure wird mit 3 Teilen Ätzkali und 1 Teil Wasser unter Umrühren geschmolzen. Nachdem bei 180—200° die Masse sich gelb, dann feurig gelbrot zu färben begonnen hat, erhitzt man weiter, bis die Tiefe der Farbe nicht mehr zunimmt. Hernach trägt man die erkaltete Schmelze in etwa 200 Teile Wasser ein und leitet in die Lösung einen Luftstrom, bis durch diese Oxydation eine Vermehrung an Indigo, der sich hierbei aus seiner im Schmelzprozeß entstandenen farblosen Vorstufe (seinem Reduktionsprodukt) bildet, nicht mehr wahrnehmbar ist.

In der Alkalischmelze läuft neben den anderen Vorgängen stets eine Oxydation unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung her, wenn die Temperatur genügend hoch wird. Schon VARRENTAPP² fand, daß Ölsäure nach folgender Gleichung in der Kalischmelze Palmitinsäure und Essigsäure liefert.



Schmilzt man nach BARTH und SCHREDER³ Phenol mit der sechsfachen Menge Natriumhydroxyds, so bemerkt man, daß das gebildete Phenolnatrium lange Zeit auch bei ziemlich hoher Temperatur als ölige Schicht auf dem geschmolzenen Alkali schwimmt. Nach und nach beginnt ein leichtes Schäumen von sich entwickelndem Wasserstoffgas, welches bald stärker wird und unter Braunfärbung die Schmelze in eine feinblasige homogene Masse verwandelt. Nachdem dies Stadium einige Zeit gedauert hat, und der Schaum einzusinken beginnt, entfernt man das Feuer. Die erkaltete Schmelze trägt man in verdünnte Schwefelsäure ein und trennt die sich ausscheidenden Massen durch Filtration. Das Filtrat wird mit Äther ausgeschüttelt und aus diesem etwa 20% des angewendeten Phenols an Trioxybenzol (der Hauptsache nach Phloroglucin) erhalten. Der Erfolg der Schmelze ist also eine

¹ B 23. 3434. — ² Ann. 35. 196.

³ B. 12. 418.

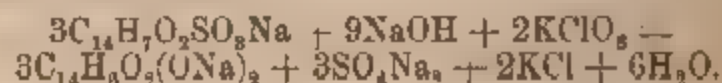
Oxydationswirkung. Die Verarbeitung derselben findet fast stets in einer der angegebenen Arten statt.

Das sich entwickelnde Wasserstoffgas ist natürlich für die Oxydationswirkungen höchst ungünstig. So verläuft das Verschmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure und Bioxyanthrachinon mit Ätznatron nach folgender Gleichung:



Der in statu nascendi vorhandene Wasserstoff wirkt stark reduzierend und führt einen Teil der entstandenen Oxyanthrachinone in Hydroderivate oder wieder in Anthrachinon über.

Es war daher von einschneidender Bedeutung, als KOCH in einer rheinischen Farbenfabrik fand, daß der Zusatz oxydierender Agentien zur Schmelze diesen Übelstand beseitigt. Das beste derartige Mittel ist das Kaliumchlorat. Die Ausbeute an Bioxyanthrachinon (Alizarin) aus der Anthrachinonmonosulfosäure steigert sich dadurch bis fast zur theoretischen

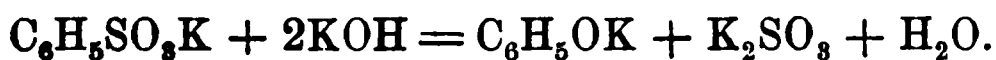


Die Dauer der Schmelze beträgt in der Technik, wo sie bei 160—170° nach Zugabe von etwas Wasser unter Rühren ausgeführt wird, 2½ bis 3 Tage.

TIEMANN und REIMER¹ oxydierten Aldehydosalicylsäuren durch gelindes Schmelzen mit Kalihydrat leicht und nahezu quantitativ in Phenoldikarbonsäuren. Sie verwendeten auf 1 Teil der Orthoaldehydosalicylsäure z. B. 10 bis 15 Teile Kalihydrat, denen eine kleine Menge Wasser zugefügt wurde. Das Schmelzen ward nach dem Eintragen der zu oxydierenden aldehydartigen Verbindungen höchstens 6—8 Minuten fortgesetzt. Nach dem Erkalten lösten sie die Schmelzen in Wasser, gaben Salzsäure zu, der größte Teil der Dikarbonsäure fiel aus, den Rest gewannen sie durch Ausschütteln mit Äther. Es zeigt sich also, daß auch unter diesen Bedingungen wieder der einfache Benzolkern im Gegensatz zum mehrfachen für hydrierende Wirkungen sehr schwer zugänglich ist.

¹ B. 10, 1568.

Sind die in der Schmelze vorhandenen Stoffe durch Wasserstoff in statu nascendi so gut wie unangreifbar, so werden also unter passenden Bedingungen auch ohne Zusatz oxydierender Mittel vorzügliche Ausbeuten erhalten. So fand DEGENER,¹ daß, wenn man benzolsulfosaures Kalium $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{K}$ mit 6KOH eine Stunde auf 252° erhitzt, die Ausbeute an Phenol 96% der Theorie erreicht.



Es ist gewiß öfters möglich, wenn auch im Laboratorium viel unbequemer, die Wirkung des Schmelzverfahrens mit verdünnter Lauge im Einschlußrohr zu erzielen. Folgende Fälle sind Beispiele dafür: 1 Teil Dimethyl- α -naphthylaminsulfosäure² liefert z. B. in ein schmelzendes Gemisch von 2 Teilen Ätznatron und 1 Teil Wasser eingetragen, nachdem sie $\frac{1}{2}$ Stunde bei einer Temperatur von $280\text{--}290^\circ$ damit verschmolzen ist, das entsprechende Dimethyl- α -amidonaphtol. Denselben Erfolg erzielt man aber, wenn man die Einwirkung einer verdünnteren Lauge auf die Säure im Druckgefäß vor sich gehen läßt. Und ROEMER und SCHWARZER³ stellten Isoanthraflavinsäure durch Verschmelzen von β -anthrachinonbisulfosaurem Natrium mit Kalilauge unter Druck dar, wobei, wie sie sagen, die Temperatur und die Konzentration so gehalten wurden, daß sich möglichst wenig Isopurpurin bildete.

Die verschiedene Wirkung von Natron und Kali wird durch die KOLBESche Salicylsäuresynthese treffend illustriert, bei welcher Phenolnatrium Salicylsäure, Phenolkalium dagegen Paraoxybenzoesäure liefert. Ebenso auch durch folgende Beobachtung:

Durch fortgesetzte Einwirkung von schmelzendem Kali auf Benzoltrisulfosäure bei verschiedenen Temperaturen kann zuerst eine, dann auch die zweite SO_3H -Gruppe durch Hydroxyl ersetzt werden, es gelingt aber nicht für den dritten Schwefelsäurerest eine dritte OH -Gruppe einzuführen. Die Substanz wird bei diesem Versuche stets fast vollständig verbrannt. Schmelzendes

¹ J. pr. Ch. 128. 300. — ² D. R.-P. 50142. — ³ B. 15. 1401.

Ätznatron verhält sich aber, wie BARTH und SCHREIBER¹ gefunden haben, anders. Erhitzt man die Trisulfosäure mit einem Überschuss von ihm, so tritt starkes Schäumen ein, und giebt man später den erkalteten Schmelzkuchen in verdünnte Schwefelsäure, so erhält man 25—30 % Phloroglucin (Trioxybenzol).

Der Abbau der Naphtalintrisulfosäure² verläuft nach GÜRKE und RUDOLPH folgender Art: Erhitzt man 1 Teil des Natriumsalzes der Säure mit der Hälfte seines Gewichtes an Ätznatron und ebensoviel Wasser im Ölbade mehrere Stunden auf 170—180°, wobei es vorteilhaft ist, in geschlossenen Gefäßen zu arbeiten, um ein Entweichen des Wassers und damit ein Trockenwerden der Masse zu verhindern, so enthält die Schmelze nunmehr ein Gemisch von Naphtoldisulfosäuren. Löst man 10 Teile naphtaloltrisulfosaures Natrium³ in möglichst wenig Wasser, fügt 6 Teile Ätznatron zu und erhitzt im geschlossenen Gefäße auf 180°, so bildet sich das Natriumsalz der Naphtoltrisulfosäure. Läßt man aber die Temperatur auf 250° steigen, so geht diese Säure in Dioxynaphtalendisulfosäure über.

Man kann auch statt der Natrium- oder Kaliumsalze Calciumsalze verschmelzen. WEBER⁴ löste das Calciumsalz der α Naphtalindisulfosäure in einem ziemlich geräumigen Kolben in möglichst wenig Wasser, versetzte mit der 2½fachen Menge an Ätznatron, erhitzte im Ölbad und steigerte die Temperatur auf 290—300° unter häufigem Rühren. Leitete er während der Zeit Wasserdampf durch den Kolben, so blieb die Masse ganz weiß und lieferte ohne weiteres reines Dioxynaphtalin.

Auch Bleisalze lassen sich mit Kalihydrat erfolgreich verschmelzen.

Als FISCHLI⁵ Bromterephthalsäure anhaltend mit Kaliumhydroxyd schmolz, erhielt er nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{COOH})_2 + 6\text{NaOH} = \text{NaBr} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}_6\text{H}_4\text{ONa} + 3\text{H}_2\text{O}$$

¹ B. 12. 422. — ² D. R. P. 38281. — ³ D. R. P. 40893.

⁴ B. 14. 2206. — ⁵ B. 12. 621.

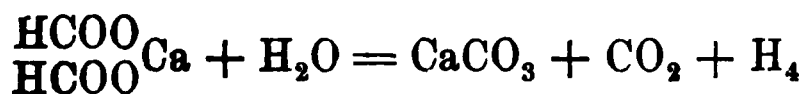
Phenolnatrium; als er aber zur Mäßigung der Wirkung in geschmolzenes Ätznatron Bromterephthalsäure eintrug und sogleich erkalten liefs, bekam er reichliche Mengen von Oxyterephthalsäure.

WESELSKY und BENEDIKT¹ haben gefunden, daß Mononitrophenole ganz allgemein bei der Einwirkung von schmelzendem Kali in Azophenole übergehen. Sie verfahren etwa folgendermaßen: 5 g Orthonitrophenol werden in die 4—5fache Menge mit wenig Wasser geschmolzenen Kaliumhydroxyds eingetragen. Die durch das Nitrophenolkalium rot gefärbte Masse wird nur so weit erhitzt, bis sie sich plötzlich prachtvoll dunkelgrün metallglänzend färbt und unter Ammoniakentwicklung sehr stark zu schäumen beginnt. Die kurz darauf tiefrote Schmelze wird in wenig Wasser gelöst. Durch Schwefelsäure fällt ein Niederschlag, der, nachdem er gut ausgewaschen und getrocknet ist, mit Äther extrahiert wird, welcher nach dem Verdunsten reines Azophenol zurückläßt. (Ausbeute nicht angegeben.)

Will man die oxydierende Wirkung der Schmelze möglichst hintanhaltten, so thut man gut, ihr **Eisenfeile** zuzusetzen.

Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß die sehr merkwürdige Oxydation in der Kalischmelze unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung ihr völliges Analogon in der Zersetzung findet, welche organische Körper, auch das Eiweiß, durch Fäulnis erleiden.² Die Eiweißkörper z. B. liefern beim Faulen Tyrosin (Hydroparacumarsäure), welches LIEBIG³ auch durch Schmelzen von Kasein mit Ätzkali erhielt.

So zerfällt bei diesem Vorgang, um ein einfaches Beispiel zu bringen, ameisensaures Calcium nach der Gleichung:

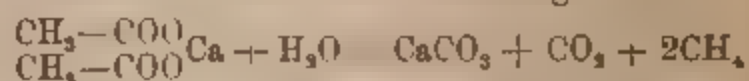


¹ B. 11. 398.

² NENCKI, *J. pr. Ch.* 125. 123, und HOPPE-SEILER, *P. Ar.* 12. 1.

³ *Ann.* 57. 127.

in Calciumkarbonat, Kohlensäure und freien Wasser. Letzterer wirkt, wie in der Kalischmelze, wenn die Feuchtigkeit dazu vorhanden, hydratisierend, und so bildet sich essigsaures Calcium nach der Gleichung:



kohlensaures Calcium, Kohlensäure und Grubengas.

Findet die Fäulnis in Gegenwart von Luft statt, verbindet sich der frei werdende Wasserstoff teilweise mit dem einen Atom des Sauerstoffmoleküls zu Wasser, während das zweite Atom O, das dann sozusagen *statu nascendi* vorhanden ist, Veranlassung zu den kompliziertesten Oxydationen giebt.

Auch der Wasserstoff des Palladiumwasserstoffes verhält sich aus dem gleichen Grunde der Spaltung des Sauerstoffmoleküls in Gegenwart organischer Substanzen Oxydationswirkungen¹ zu veranlassen, ja der unter dieser Bedingung erhaltene Sauerstoff ist die aktivste Form desselben, wie wir überhaupt kennen, denn er führt bei gewöhnlicher Temperatur, wie BAUMANN² festgestellt hat, Kohlenstoff in Kohlensäure über, was Ozon nicht vermag.

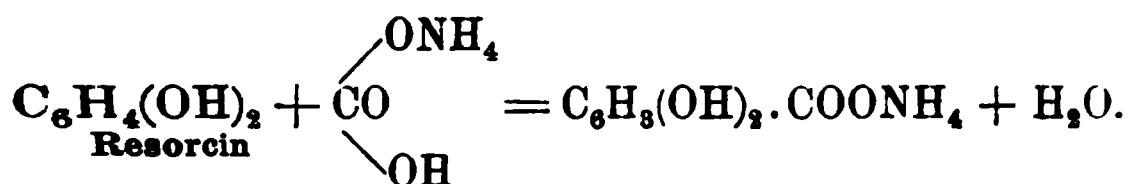
Kondensation.

Unter Kondensation soll die Bildung eines neuen Körpers durch Zusammentritt zweier anderer verstanden werden, indem aus den beiden Komponenten ein Molekül Wasser, Alkohol, Salzsäure, Ammoniak oder Halogen austritt.

Der Austritt kann schon durch Einwirkung zweier Körper aufeinander ohne Mitwirkung eines die Kondensation bewirkenden Agens stattfinden. So setzen sich dieser Art alle Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin um.

So liefern nach SENHOFER und BRUNNER³ die meistwertigen Phenole beim Erhitzen mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Ammon die entsprechenden Karbonsäuren.

¹ Z 2 22. — ² Z. 5 244. — ³ B. 13 930.

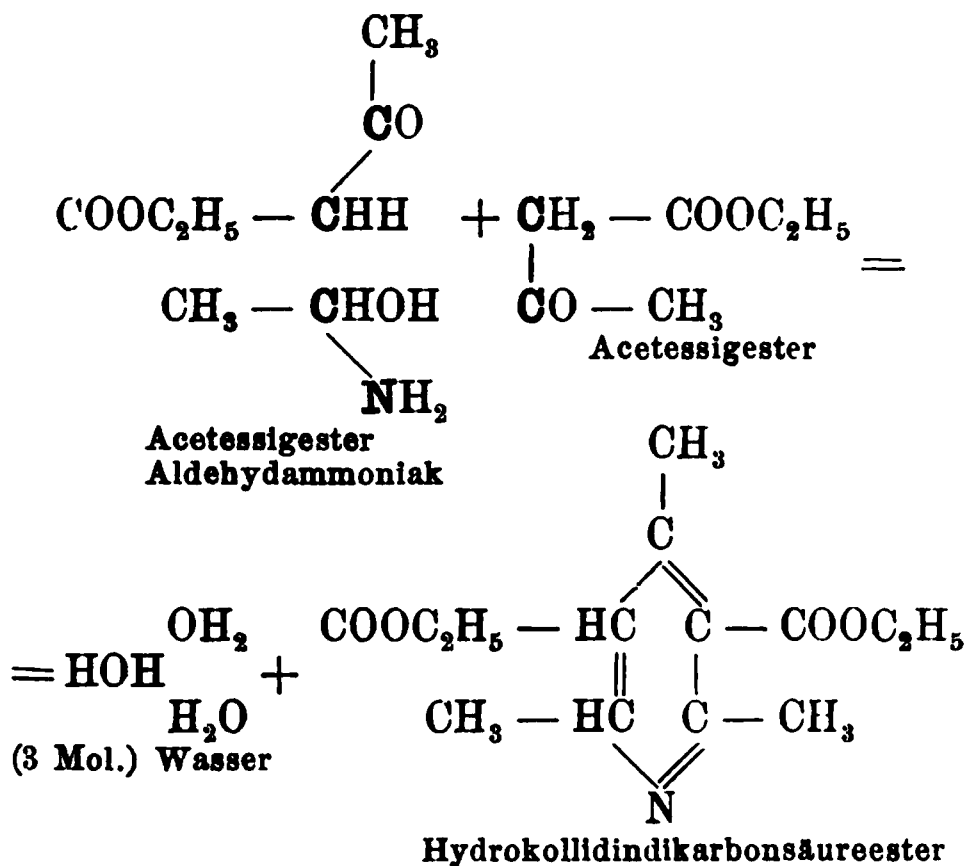


Im allgemeinen wird man aber das Kondensations-treiben der Körper durch passende Mittel unterstützen lassen.

Es kommen natürlich auch innere Kondensationen vor, indem das Molekül eines Körpers unter dem Einflusse von Agentien Wasser verliert und in einen neuen Körper übergeht; z. B. wird der Diacetbernsteinsäureester durch Phosphorsäure¹ in Karbopyrotritarsäureester übergeführt.

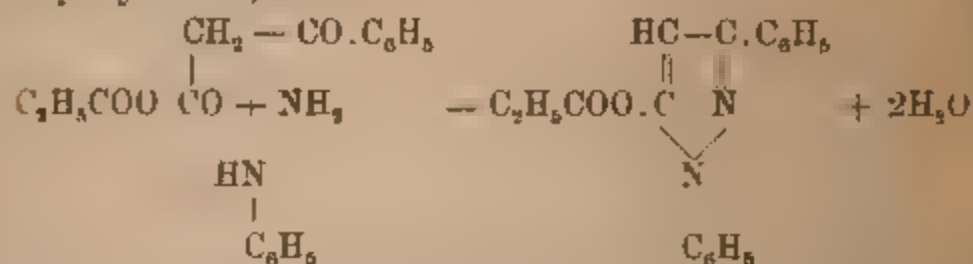
Kondensieren sich Körper in sich ohne Wasseraustritt, so nennen wir das Polymerisation.

Die Kondensation ermöglicht mehr als irgend ein anderes Verfahren die Darstellung neuer Körper und Körperklassen, und mit ihrer Hülfe gelangt man leicht von Körpern mit geraden Kohlenstoffketten zu ringförmig gebundenen Atomkomplexen. Als Beispiele mögen die Hantzsche² Synthese pyridinartiger Verbindungen, speziell des Hydrokollidindikarbonsäureesters aus 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Aldehydammoniak unter Austritt von 3 Mol. Wasser

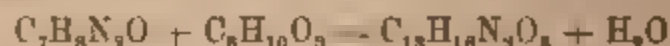


¹ B. 17. 2863. — ² Ann. 215. 74.

und die BEYER- und CLAISENSCHE¹ des Diphenylpyrazol-
karbonsäureesters aus Benzoylbrenztraubensäureester und
Phenylhydrazin, dienen.



Die meisten Kondensationen vollziehen sich in offenen
Gefäßen, und nur selten wird die Anwendung von Ein-
schlußrohren nötig. So teilt BEHREND² mit, daß Phenyl-
harnstoff und Acetessigester sich beim Vermischen ihrer
alkoholischen Lösungen unter Zusatz von Salzsäure nicht
verbinden. Auch beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des
Acetessigesters erfolgt keine Vereinigung, leicht und ver-
hältnismäßig glatt wird aber ein Kondensationsprodukt
erhalten, wenn man etwa 10 g Phenylharnstoff mit 20 g
Acetessigester und 10 ccm Äther etwa sechs Stunden auf
140–150° erhitzt. Die Ausbeute beträgt dann 90% des
theoretischen



Kaum nötig zu bemerken ist wohl, daß die Ester-
bildung (siehe deshalb auch dort) nur ein Spezialfall der
Kondensation ist. Sie ist aber der Übersichtlichkeit
halber in einem besonderen Abschnitt behandelt.

Für den vorliegenden Zweck verwendbare Mittel sind
folgende:³

**Aluminiumchlorid, Ameisensäureester (gechlorter),
Ammoniak, Antimonchlorid.**

¹ B. 20. 2186. — ² Ann. 233. 2.

³ *Anmerkung.* Die merkwürdige Einwirkung des Sonnenlichts
auf mit einander zu kondensierende Körper hat KLINGER ausführ-
lich studiert, und KLINGER und STANDRE⁴ fanden, daß durch das
Sonnenlicht spielend Verbindungen erzeugt werden, die auf che-
mischem Wege nur durch gewaltsame oder raffinierte Methoden
darstellbar wären

⁴ B. 24. 1340.

Baryhydrat, Benzotrichlorid, Blausäure.

Calciumchlorid, Chlorkohlenoxyd.

Eisessig, Essigsäureanhydrid.

Fluorbor.

Kaliumbisulfat, Kaliumcyanid, Kaliumhydroxyd, Kalkmilch, Kieselsäureester, Kupfer.

Magnesiumchlorid.

Natrium, **Natriumacetat**, **Natriumäthylat**, **Natriumhydroxyd**.

Oxalsäure.

Phosphoroxychlorid, Phosphorsäureanhydrid, Phosphor-
trichlorid.

Salzsäure, Schwefel, **Schwefelsäure**, Silber.

Zink, **Zinkchlorid**, Zinkoxyd, Zinkstaub, Zinntetra-
chlorid.

Es ist selbstverständlich, daß diese Mittel einander nicht zu vertreten vermögen, ja selbst solche, von denen man dieses vielleicht in gewissen Fällen erwarten könnte, geben oft, namentlich hinsichtlich der Ausbeuten, sehr abweichende Resultate. So kondensieren sich, wie **BAEYER**¹ konstatierte, Aldehyde mit Kohlenwasserstoffen nicht immer in befriedigender Weise bei Anwendung von Schwefelsäure oder Schwefelsäure und Eis-essig, während nach **GRIEPENTROG**² die Resultate mit Chlorzink meist recht zufriedenstellende sind. Siehe auch in der Beziehung die Verwendbarkeit der Oxalsäure (Seite 304).

Die Verwendung des **Aluminiumchlorids** für synthetische Zwecke verdanken wir **FRIEDEL** und **CRAFTS**.³ Diese Methode erinnert, wie **BAEYER**⁴ einmal sagt, in Bezug auf die Mannigfaltigkeit der Erfolge fast an das Märchen von der Wünschelrute, und sie und die Chlorzinkmethode sind wohl von allen in der neueren Zeit aufgefundenen synthetischen Methoden diejenigen, mit Hilfe deren man zu den verschiedenartigsten Klassen von Körpern gelangen kann.

¹ B. 6. 223. — ² B. 19. 1876. — ³ B. Par. 29. 2.

⁴ B. 12. 642.

Die Theorie der Methode ist immer noch nicht so festgestellt, wie die GUSTAVSONSCHE¹ neueste Arbeit beweist.

Das aus Aluminium und Chlor bereitete frische Chlor liefert bessere Ausbeute zu geben, als die häufig sehr verunreinigten Handelsprodukte. Sein Schmelzpunkt liegt bei 194°.² Nach STOCKHAUSEN und GATTERMANN³ stellt man es folgender Art dar: Ein möglichst weites schwach schmelzbares Verbrennungsrohr, welches auf der einen Seite zu einem engeren Rohre ausgezogen ist, wird mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korkes mit einem weithalsigen Pulverglase verbunden, während die zweite Durchbohrung ein nicht zu enges Ableitungsrohr, das zum Abzuge führt, trägt. Durch die Röhre, die in den Verbrennungssofen liegend mit Aluminiumspähnen beschickt ist, wird ein Strom von trockenem salzsaurem Gas geleitet. Nachdem in Rücksicht auf die Bildung von Knallgas alle Luft ausgetrieben ist, erhitzt man mit der Vorsicht, daß das Aluminium nicht zu Kugeln zusammen schmilzt, worauf das Chlorid übersublimiert. Den Kork des Pulverglases schützt man durch eine Asbestpappe vor dem Anbrennen. Ausbeute 4 Teile Chlorid aus 1 Teil Metall.

Nach ANSCHÜTZ⁴ nimmt man die Reaktionen in einem geräumigen Rundkolben vor, der mittelst eines Vorstosels mit vertikalem Ansatzrohr mit einem Rückflußkühler verbunden ist (siehe Seite 24). Durch das Ansatzrohr kann das Aluminiumchlorid bequem hineingebracht, sowie während der Reaktion ein Thermometer zur Kontrolle der Reaktionstemperatur in die Flüssigkeit eingeführt werden. Nachdem man, wenn nötig, die Reaktion durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt hat, gießt man nach beendeter Chlorwasserstoffentwicklung das Reaktionsprodukt in Wasser und schüttelt dies mit Benzol, Äther etc. aus.

Die Ausbeuten lassen bei dem Verfahren häufig sehr wünschen übrig und wechseln bei verschiedenen Körpern

¹ B. 23 R. 767. — ² B. 24 2577. — ³ B. 25. 3521.

⁴ Ann. 235 154.

men; so erhält man eine bessere Ausbeute bei der Herstellung von Derivaten der Homologen des Benzols als bei diesem selbst, und das Umgekehrte scheint nach RÖPFF¹ der Fall zu sein, wenn man sie auf halogenierte Benzolderivate anwendet.

Vielleicht ist die Einwirkung des Chlorids auf die verdünnt zur Verwendung gelangenden Ausgangsmaterialien zu heftig und führt deshalb zur Harzbildung.

CLAUS und WOLLNER² überschichteten deshalb 100 g Aluminiumchlorid in einem mit Kühler versehenen Kolben mit so viel Schwefelkohlenstoff, daß die ganze Masse von Flüssigkeit überdeckt war. Dann trugen sie bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch von 100 g Paraxylol und 100 g Acetylchlorid in kleinen Portionen ein. Nach 24 Stunden mußte, obwohl sich noch Salzsäure entwickelte, die Reaktion unterbrochen werden, weil sonst durch den Zusatz des Schwefelkohlenstoffes Verharzung eintrat.

Die in Wasser gegossene Masse wurde mit Äther extrahiert und aus diesem 60 g Methylparaxylylketon gewonnen:



ELBS³ mischt Kohlenwasserstoffe und Säurechloride in äquivalenten Mengen und setzt so viel Schwefelkohlenstoff zu, bis eine klare Lösung entsteht. Alle für diese Synthese zur Anwendung kommenden Gefäße müssen gut getrocknet sein. In einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben wird eine dem Volum der Mischung entsprechende weitere Menge Schwefelkohlenstoff gegeben und ungefähr ebensoviel Chloraluminium zugefügt, als das Gewicht des angewandten Säurechlorids ausmacht. Durch den Kühler giebt man nun das zu verarbeitende Gemisch zu, indem man jeweils nach Zusatz der einzelnen Portionen abwartet, bis die Reaktion ruhiger geworden ist. Wenn alles eingetragen, wärmt man auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwicklung nahezu aufhört, und nach dem Erkalten läßt man durch den Kühler sehr wenig Wasser hinab

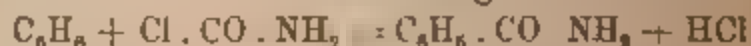
¹ B. 24 3766. — ² B. 18 1856. — ³ J. pr. Ch. 141. 181.

und schüttelt um. Nach Ablauf der stürmischen Aktion wiederholt man den Wasserzusatz, bis keine Wirkung mehr stattfindet, und destilliert hierauf mit Wasserdampf, wobei im Rückstand die entstandenen molekularen Ketone als schwere Öle bleiben, auf die wässrige Chloraluminiumlösung schwimmt. Ketone reinigt man durch Destillation, nachdem sie abgekocht mit sehr verdünnter Salzsäure von Thonerde befreit sind. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 50—80% der theoretischen.

Die vorteilhafte Wirkung des Schwefelkohlenstoffs (siehe aber weiterhin) ist nach ELBS eine dreifache. Erstens dient er als Verdünnungsmittel, welches eine langsame, ruhige Umsetzung sichert. Dann hält er beim Erwärmen die Temperatur stets in der für die Reaktion günstigen Höhe von etwa 50°, und schließlich verhindert er, bei der heftigen Einwirkung des Wassers auf die Reaktionsmasse ein Teil von ihr verharzt. Gerade letzterer Umstand ist, wie sich ELBS überzeugt hat, besonders wesentlich.

Die Menge des angewendeten Aluminiumchlorids kann sich in manchen Fällen ohne Beeinträchtigung der Ausbeute bis auf die Hälfte vom Gewichte des in der Reaktion genommenen Säurechlorids ermäßigen, und die zur Reaktion nötige Zeit wechselt von 1/2 bis 2 Tagen.

Mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel und Verwendung von gepulvertem Aluminiumchlorid ergab GATTERMANN¹ nach der Gleichung



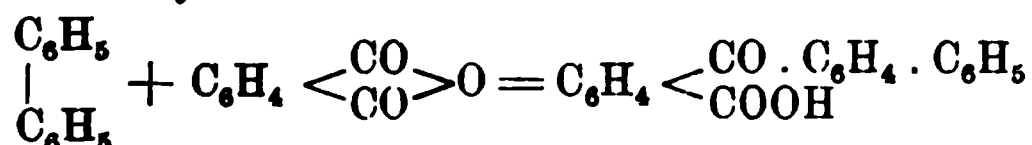
fast quantitativ Benzamid aus Benzol und Harnstoffchlorid. GOTTSCHALK² bekam, als er 20 g Pentamethylbenzol in 60 g CS₂ löste, 20 g Harnstoffchlorid und mählich 24 g Aluminiumchlorid zugab, nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade 80% der theoretischen Ausbeute an Amid der Pentamethylbenzoesäure. (S. wegen dieser Säure auch Seite 286).

Später hat ELBS³ gefunden, daß der Siedepunkt

¹ Ann. 244 50. ² B. 22. 1219. ³ J. pr. Ch. 149.

Schwefelkohlenstoffes doch für manche Aluminiumchloridreaktionen zu niedrig liegt, und benutzte höher siedende Partien von **Petroläther** als Verdünnungsmittel.

So liegt die günstigste Temperatur für die Bildung von Phenylbenzoyl-*o*-Benzoësäure aus Diphenyl und Phthalsäureanhydrid

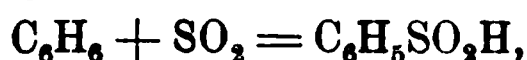


in Gegenwart unseres Chlorides zwischen 90 — 100°, weshalb Petroläther von diesem Siedepunkt verwandt wurde.

Die Methode giebt im allgemeinen sehr gute Resultate beim Benzol und seinen Homologen, weniger gute bei komplizierteren aromatischen Kohlenwasserstoffen, wo sie mitunter ganz im Stiche läßt. Im Kern halogenisierte Körper reagieren schlecht, Nitrokohlenwasserstoffe¹ so gut wie gar nicht.

Die Aluminiumchloridmethode ist überhaupt nicht anwendbar bei allen Körpern, welche Hydroxylgruppen enthalten, weil das Chlorid auf diese direkt wirkt.

Auch gasförmige Körper kann man in seiner Gegenwart zur Reaktion bringen. Leitet man z. B. durch mit dem Chlorid versetztes Benzol² schweflige Säure, so wird diese unter Bildung von Benzolsulfinsäure addiert



und leitet man Sauerstoff³ durch, so erhält man Phenol.

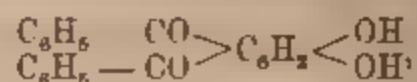
GALLE⁴ hat gefunden, daß es zweckmäßiger ist, an Stelle von gasförmigem Äthylchlorid flüssiges Äthylbromid auf mit Aluminiumchlorid versetztes Benzol bei 100° im zugeschmolzenen Rohr wirken zu lassen. Nach 9stündigem Erhitzen hatte sich hauptsächlich Tetraäthylbenzol gebildet, und nach weiteren sechs Stunden war es größtenteils in Hexaäthylbenzol übergegangen.

So wie Äthyl u. s. w. kann man auch Säurereste mit Hilfe der Methode an den Benzolkern anlagern, und

¹ B. 25. 3523. — ² J. B. 1878. 739. ³ Ann. Ch. Ph. 6. 14. 433.

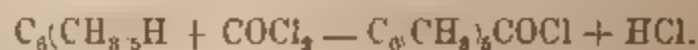
⁴ B. 16. 1744.

DOEBNER und WOLFF¹ kamen zum Dibenzoylhydrochinon



als sie 1 Mol. Hydrochinondibenzoyl ester mit 2 Mol. Benzoylchlorid in einem Kolben auf 190—200° erhitzten und Chloraluminium allmählich hinzusetzten (Es mußte also ein Ester statt des freien Hydrochinon gewählt werden, weil das Metallchlorid sonst auf dessen Hydroxylgruppen direkt eingewirkt hätte.) Nach 4 stündiger Dauer der Einwirkung erfolgte auf erneuter Zugabe von Chloraluminium keine Salzsäureentwicklung mehr. Das Produkt wurde schließlich mit alkoholischer Kalilauge verseift und aus der kalischen Lösung durch Kohlensäure das Oxyketon gefällt.

JACOBSEN² trug in 50 g Phosgen, das auf —10° abgekühlt war, 70 g Pentamethylbenzol und dann allmählich 5—10 g Aluminiumchlorid ein, worauf das ganze zwei Wochen lang unter jeweiligem Umschütteln bei einer nicht übersteigenden Temperatur stehen blieb. Die Flüssigkeit wurde dann kurze Zeit in flachen Schalen der feuchten Luft ausgesetzt, darauf mit Wasser und überschüssiger Natronlauge, um das Säurechlorid in das Natriumsalz überzuführen, erwärmt und die Lösung der letzteren von geringen Mengen Pentamethylbenzols getrennt und mit Salzsäure gefällt. Auf diesem Wege wurde die Pentamethylbenzoesäure in sehr befriedigender Ausbeute erhalten



Auch Phenylcyanat z. B. vereinigt sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoffen, und entsprechend der Gleichung



kommt man zu einem Säureanilid,³ welches bei der Verseifung dann die entsprechende aromatische Karbonsäure liefert.

Der Verlauf dieser Reaktion weicht insofern von dem

¹ B. 12 661 ² B. 22. 1220 ³ J. pr. Ch. 149 301

anlichen Kuppelungen ab, als hier ein Entweichen Salzsäure der Gleichung zufolge nicht stattfindet.

Man kann nach unserer Methode auch die Acetylgruppe direkt an den Benzolkern bringen. So erhielt VEITZER,¹ als er Brombenzol und Acetylchlorid in Terebenthinlösung in Gegenwart von AlCl_3 24 Stunden miteinander erwärmte, Acetylbrombenzol



Selbst anorganische Chloride sind auf diese Art mit organischen Resten zusammenschweißbar. So erhielten HAELIS und SCHENK,² als sie 100 g Phosphorchlorür

70 g Dimethylanilin mischten und 20 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen unter Abkühlung zugaben, Dimethylanilinchlorphosphin



Zur Synthese des Acetovanillons³ gab OTTO zu einer Lösung von 60 Teilen reinen Guajakols in 120 Teilen Essig allmählich unter Kühlung 30—40 Teile eines fein gepulverten Gemisches aus Aluminiumchlorid und Acetylchlorid, und erhitzte das Ganze sodann auf 140—150°, welche Temperaturgrenzen genau einzuhalten sind. Die Ausbeute war nicht befriedigend.

Aus dem Mitgeteilten geht die außerordentliche Verwendungbarkeit des Aluminiumchlorids für die Synthese hervor, teils kann sie daraus geschlossen werden. Es muß jedoch bemerkt werden, daß neben der Reaktion $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{HCl}$ auch Reaktionen der gegengesetzten Art, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{Cl}$ eintreten können. So erhitzte JACOBSEN⁴ Hexamethylbenzol mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts an Metallchlorid einem Strom trockenen Salzsäuregases bis nahe über den Schmelzpunkt und erhielt so Pentamethylbenzol, Toluol, ja selbst Benzol, und ANSCHÜTZ und IMMENDORFF⁵ haben gefunden, daß bei dieser Reaktion eine direkte Übertragung von Alkylresten aus dem einen Molekül

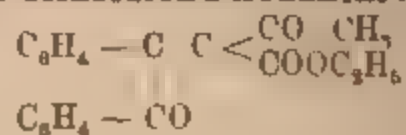
¹ B. 24. 550. — ² Ann. 260. 2. — ³ B. 24. 2869.

⁴ B. 18. 339. — ⁵ B. 18. 657.

eines aromatischen Kohlenwasserstoffes in ein Molekül desselben Kohlenwasserstoffes stattfindet. So z. B. Toluol einerseits Benzol, anderseits *m*- und *p*-Toluol (Siehe auch im Abschnitt Verseifen.)

Über die kondensierende Wirkung des **Perchlorameisensäureesters** hat HENTSCHEL¹ ausführlicher geteilt. Man stellt ihn selbst nach ihm so dar: In ein Gefäß mit Phosgen, welches sich in einem Kolben befindet, der mit einem mit einer Kältemischung versehenen Rückflußkühler verbunden ist, wird Alkohol eingetragen. Jeder Tropfen desselben löst sich unter zischendem Geräusch, wie ein Stein in Wasser, und Ströme von Chlormethyl entweichen. Sobald der zuzuführende Alkohol keine Einwirkung mehr hervorbringt, wird die entstandene Ester in Wasser gegossen, gut gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Der so gewonnene Perchlorameisensäuremethylester siedet zwischen 69–71°. Wenn man dieses Produkt im Sonnenlicht,² so erhält man Perchlorameisensäuremethylester. Die kondensierende Kraft dieses ist sehr groß. So erstarren Dimethyl- und Bittermandelöl, mit der Verbindung nur wenige Augenblicke auf dem Wasserbade verweilend, zur Leuchte des Malachitgrüns (Tetramethyldiamidotriphenylmethan). Auch im großen³ dient der gechlorte Ester zu ähnlichen Kondensationen, doch wird dort die Zugabe von Aluminiumchlorid empfohlen.

Das **Ammoniak** zeigt, wie alle Lösungen von Alkalien, die kondensierende Eigenschaften. Es sei hier gleich bemerkt, daß das Natriumhydroxyd alle anderen Körper dieser Klasse zu übertreffen scheint und deshalb das am meisten verwendete Alkali ist. JAPP und STREATER teilen speziell über Ammoniak folgendes mit: Wenn Phenanthrenchinon, Acetessigester und konzentrierte Ammoniakflüssigkeit kurze Zeit hindurch unter 100° erhitzt, so bildet sich Phenanthroxylacetessigester:



¹ B. 18 1177 — ² J. Pr. Ch. 144. 100. — ³ D. R. P. B. 16. 276.

Auf die von ihnen zuerst beobachtete merkwürdige hydratisierende Wirkung einer wässrigen Ammoniakigkeit weisen sie besonders hin.

Blausäureadditionen an Aldehyd- oder Ketongruppen meint es ganz besonders zu begünstigen. So beansprucht man Anlagerung an Arabinosekarbonsäure ca. 8 Tage, während eine Zugabe von 4 Tropfen Ammoniak auf 100 g Arabinose die Zeit hierfür auf 12—24 Stunden absetzt, und das Gleiche fand KILIANI¹ bei der Darstellung der Galaktosekarbonsäure. Zwecks deren Gewinnung versetzte er 30 g fein gepulverte Galaktose mit 6 ccm Wasser, gab die berechnete Menge einer ca. 50%igen Blausäure nebst einem Tropfen des gewöhnlichen als Reagens benutzten Ammoniaks zu und mischte gut durch. Das Ganze erstarrt allmählich, und nach 2 Stunden saugt man, nach Zugabe des gleichen Volums Wasser, von den Krystallen ab, die sich als Galaktosekarbonsäureamid erweisen, und an denen die Ausbeute 0—50% vom verwendeten Zucker beträgt.

Im Antimontrichlorid hat SMITH² ein Mittel zur Verbesserung der Ausbeute an zu kondensierenden Kohlenwasserstoffen gefunden. Leitet man Naphtalin durch eine kührende Röhre, so erhält man Isodinaphtyl $C_{10}H_7 \cdot C_{10}H_7$ in sehr geringer Menge; leitet man aber Antimonchlorid zugleich mit durch, so greift dieses in den Kondensationsprozess ein, und außer Salzsäure bilden sich nunmehr erhebliche Mengen des gesuchten Körpers



(Zinntetrachlorid leistet bei dieser Reaktion noch bessere Dienste, indem es in Dichlorid übergeht, doch scheinen auch in seiner Gegenwart immer zugleich gechlorte Produkte zu bilden. Benzol lieferte mit ihm in kurzer Zeit sehr reichlich Diphenyl.)

BÖTTINGER hat die Brenztraubensäure mit Barythydrat³ kondensiert. Er versetzte zu dem Zwecke 5 Teile Brenztraubensäure mit 3 Teilen krystallisiertem Hydrat

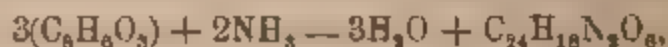
¹ B. 21. 916 und 22. 370. — ² B. 9. 467.

³ Ann. 172. 241.

nebst so viel Wasser, daß das Gemisch bei 140° siedete und erhielt als Kondensationsprodukte Brenzweinsäure und Uvinsäure (*s*-Methylisophtalsäure).

Benzotrichlorid kann nach WITTENBERG² zur Gewinnung von Resocyanin,³ C₂₁H₁₈O₆, durch Kondensation von Acetessigester und Resorcin dienen, doch liefert konzentrierte Schwefelsäure weit bessere Ausbeuten.

LORENZ⁴ giebt an, daß sich Piperonal und alkoholisches Ammoniak bei Gegenwart von etwas **Blausäure** in anderer Weise kondensieren, als ohne dieselbe. Mit Blausäure verläuft die Reaktion nach der Gleichung

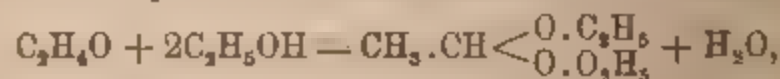


und der entstandene Körper schmilzt bei 213°. Ohne diese entsteht ein Körper von derselben Summenformel, der aber bereits bei 172° schmilzt und sich auch sonst abweichend verhält (vielleicht stereochemische Verschiedenheit). Ob Blausäure auch in sonstigen Fällen in besonderer Weise kondensierend zu wirken vermag, ist nicht bekannt.

Das **Chlorcalcium** wird für sich allein kaum als Kondensationsmittel angewendet, dagegen öfters dem Chlorzink zugesetzt (siehe dort).

Das **Chlorkohlenoxyd**⁵ scheint technisch als Kondensationsmittel Anwendung zu finden.

Eisessig kann zur Beförderung der Kondensation zwischen Aldehyden und Alkoholen zu Acetalen dienen,



wie GEUTHER⁶ fand, der 2 Vol. Aldehyd, 6 Vol. Alkohol und 1 Vol. Eisessig im Einschlussrohr 8 Tage stehen ließ und dann 12 Stunden auf 100° erhitze.

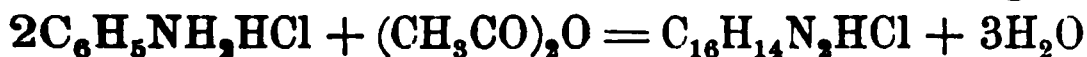
Das **Essigsäureanhydrid** ist ebenfalls selten allein zur Verwendung gekommen; meist bedient man sich seiner in Gegenwart von Natriumacetat (siehe dort). BAYM⁷ erhitze 12 Teile Anilinchlorhydrat mit 18 Teilen

¹ Ann. 208. 126. — ² J. pr. Ch. 134. 67.

³ J. pr. Ch. 132. 126. — ⁴ B. 14. 791. — ⁵ D. R.-P. 62539.

⁶ Ann. 126. 65. — ⁷ D. R.-P. 27948.

Essigsäureanhydrid 12 Stunden auf 180—200°. Dabei verläuft die Reaktion nach der Gleichung



ohne vorherige Bildung von Acetanilid. Ein Teil des zugesetzten Essigsäureanhydrids wirkt also als Kondensationsmittel.

Fluorbor, welches durch Erhitzen eines Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure mit geschmolzener, gelber Borsäure und Fluorcalcium dargestellt wird, eignet sich nach LANDOLPH¹ zu inneren Kondensationen. So geht Kampfer durch dasselbe in Cymol über. (Mit Aldehyden, Ketonen und wohl auch Aminen verbindet es sich allerdings direkt.)

Kaliumbisulfat ist auf seine Verwendbarkeit als Kondensationsmittel speziell von WALLACH und WÜSTEN² geprüft und als sehr brauchbar befunden worden. Werden z. B. 2 Teile Benzaldehyd, 5 Teile Dimethylanilin und etwa 6 Teile Kaliumbisulfat 4—6 Stunden in einem Kolben auf 120—150° im Paraffinbad (bei Wasserbadtemperatur erfordern die Reaktionen längere Zeit) erhitzt, so hat sich die Bildung der Leukobase des Malachitgrüns vollständig vollzogen und dieselbe kann aus der Reaktionsmasse leicht in sehr reinem Zustande erhalten werden. Nitrobenzaldehyd reagiert ebenso leicht wie das Bittermandelöl.

Den Monomethylester des Resorcins erhielten sie durch 10stündiges Erhitzen von 1 Mol. Resorcin, 1 Mol. Methylalkohol nebst 1 Mol. Bisulfat auf 180°.

BÖTTINGER³ kondensierte mit seiner Hülfe Tannin mit Acetessigester und erhielt Mono- und Ditannacetessigester.

Auch für intramolekulare Kondensation ist das Bisulfat sehr geeignet. So erhielt ERLERMEYER⁴ aus Glycerinure durch Destillation mit diesem Mittel (unter Umgerung) reiche Ausbeute an Pyrotraubensäure, und Weinsäure lieferte ebenfalls 50—60% der theoretischen

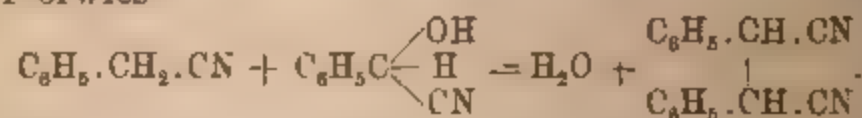
¹ B. 12. 1579. — ² B. 16. 149. — ³ Ar. 1891. 440.

⁴ B. 14. 321.

Menge an dieser Pyrosäure; danach geht deren Bildung bei Gegenwart von Bisulfat viel glatter von statten, bei der Destillation der Säuren für sich.

Auch im grofsen hat es Verwendung gefunden.¹ sollen 21 Teile Benzaldehyd mit 58 Teilen Naphtol und 54 Teilen Kaliumbisulfat, dessen Stelle auch Natrium- und Ammoniumbisulfat vertreten können, einige Stunden bei 150° erhitzt werden. Der überschüssige Benzaldehyd wird, nachdem die Schmelze in Alkali gelöst ist, mit Wasserdampf abgeblasen und darauf das Kondensationsprodukt durch eine Säure gefällt. Nach den dort gemachten Mitteilungen eignet es sich besonders für Kondensation zwischen Aldehyden und sekundären oder tertiären Monaminen, zwischen Aldehyden und Phenolen sowie zwischen Alkoholen und Phenolen.

KNOEVENAGEL² hat jetzt gefunden, dafs Benzaldehyd mit Benzylecyanid wie durch Natriumalkoholat auch durch **Kaliumcyanid** zu α -Phenylzimmtsäurenitril kondensiert wird. Ebenso lassen sich die durch Kondensation von Mandelnitril mit Anilin und ähnlichen Aminen dargestellten Amidonitrile leicht, ohne in Bomben arbeiten zu müssen, bei 50—60° darstellen, wenn man Cyankalium als Kondensationsmittel benutzt, und zwar verfährt z. B. so, dafs er 1 Mol. Benzylecyanid mit 1 Mol. Mandelnitril bei Gegenwart von Cyankalium in alkoholischer Lösung 12—18 Stunden auf 50—60° erwärmt, woraus sich 50% eines Körpers ausschieden, der sich als Dicyanbenzyl erwies



HEINTZ³ hat wohl zuerst genauere Versuche über Kondensation mittelst **Kalilauge** angestellt. Er fand, dafs reines Aceton von diesem nicht beeinflusst wird, unreines dagegen Polyaceton liefert.

JAPP und STREATFIELD⁴ fanden in der Kalilauge ein sehr viel bequemerer Mittel, als in dem von ihnen zu

¹ D. R. P. 23775. — ² B. 25. 295. — ³ Ann. 169. 117.

⁴ B. 16. 276

wendeten Ammoniak, um zum Phenanthroxylanacetigester zu gelangen. 100 g fein gepulvertes Phenanthrenon wurden mit 90 g Acetessigester zusammengebracht, zu 150 ccm 16%iger Kalilauge gegeben und das Ganze schwach erwärmt. Unter beträchtlicher Temperaturhöhung und Farbumschlag tritt die Reaktion ein. Ausbeute sehr gut.

FOSSEK¹ kam mit alkoholischer Kalilauge vom Isobutylaldehyd zum Diisopropylglycol.

Sehr geringe Mengen Kalilauge scheinen, wie es bereits beim Ammoniak beschrieben ist, öfters genügend, um Kondensation zu bewirken. Als VOGTHERR² molekulare Mengen Amidodimethylanilin und Benzil in alkoholischer Lösung zusammenbrachte, trat keine Einwirkung ein. Wenige Tropfen Kalilauge bewirkten aber sofort die Abscheidung dunkelroter Krystalle in fast quantitativer Menge. Es hatte sich der Körper $C_{22}H_{20}N_2O$ gebildet, also 1 Mol. Base an das Benzil angelagert.

Mit **Kalkmilch** polymerisierte LÖW Formaldehyd CH_2O zur Formose $C_6H_{12}O_6$ (siehe Seite 312), indem er eine 3.5—4%ige Lösung des Aldehyds mit etwas überschüssiger Kalkmilch unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde stehen ließ und dann filtrirte. Nach 5 bis 6 Tagen ist die Reduktionsfähigkeit der Flüssigkeit gegen FEHLINGSche Lösung sehr intensiv geworden. Jetzt wird mit Oxalsäure neutralisiert, das eingeeengte Filtrat läßt auf Alkoholzusatz ameisensauren Kalk fallen, und das Filtrat von diesem scheidet, zur Sirupsdicke eingedampft, auf Zusatz von viel Alkohol und Äther den durch die Kondensation entstandenen Zucker als zähe Masse ab.

Um vom tropasäuren Tropin zum Atropin zu gelangen, versuchte LADENBURG³ den **Kieselsäureester** als Kondensationsmittel.

MAZZARA⁴ erhielt beim Umsetzen eines Gemenges von Phenol und Isobutylalkohol mit **Magnesiumchlorid**

¹ M. Ch. 4. 664. — ² B. 25. 635.

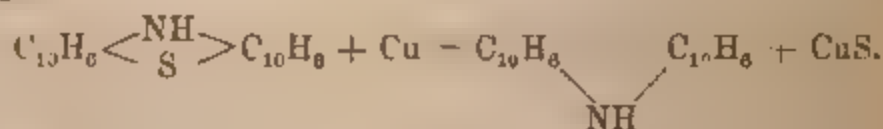
³ Ann. 217. 78.

⁴ B. 15. 1578.

Isobutylphenol, $C_6H_5.OH + C_4H_9.OH = C_6H_4.C_4H_9.OH + H_2O$

Kupfer vermag durch Herausnahme von Schwefel aus Verbindungen den Zusammentritt der Reste zu veranlassen. Man verwendet es in fein verteiltem Zustande, wahrscheinlich wird sich das nach GATTERMANN (Seite 198) dargestellte, nachdem es im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom getrocknet ist, besonders brauchbar erweisen.

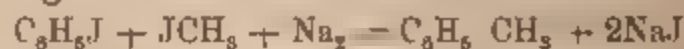
RIS¹ erhitzte z. B. ein inniges Gemenge von 1 Teil Thio- β -Dinaphtylamin mit 2 Teilen unmittelbar vorher in Gasstrom schwach geglühten Kupferpulvers in einer Retorte unter Durchleiten von Kohlensäure. Sehr bald trat Schwarzung des Metalls ein, und schliesslich destillierte β -Dinaphtylkarbazol in einer Ausbeute von etwa 50% über.



Es scheint noch nicht untersucht zu sein, ob man auf diesem Wege die Reste von zwei verschiedenen geschwefelten Verbindungen aneinanderhängen kann.

Natrium ist für manche Kondensationen noch geeigneter, als das so brauchbare Natriumäthylat (siehe weiterhin).

Für den vorliegenden Zweck zuerst, und zwar zur Reaktion auf halogenisierte Körper hat es WÜRTZ verwendet, indem er mit seiner Hilfe vom Isobutyljodid zum Diisobutyl $(CH_3)_2:CH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$ kam. Kalium vermag wegen allzu heftiger Einwirkung das Natrium nicht zu vertreten. Bedeutung erlangte diese Synthese aber erst durch FITTIG,² welcher auf diesem Wege verschiedene Reste aneinanderhängte und so z. B. die Homologen des Benzols aufbaute.

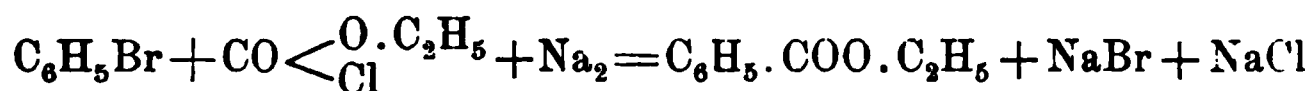


Im allgemeinen verfährt man derart, daß man die beiden Ausgangsmaterialien mit trockenem Äther, Benzol oder Toluol übergießt und nun das 1^{1/2}-fache der berechneten

¹ B. 19. 2243 — ² Ann. 96. 365 — ³ Ann. 149. 342.

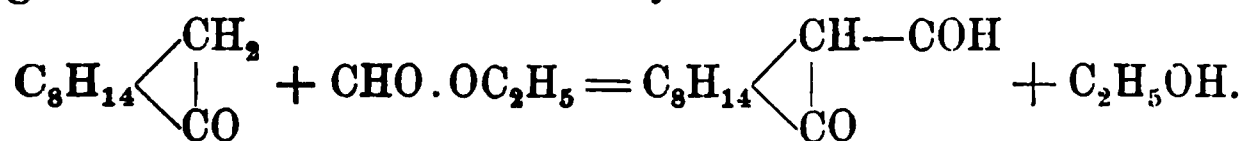
enge Natrium in sauberen dünnen Scheiben einträgt. Man arbeitet am Rückflusskühler und kühlt den Kolben während des Eintragens. Wegen der Heftigkeit, mit der die Reaktion öfters beim nachherigen Anwärmen vor sich geht, ist es besser, sie sich durch längeres Stehen in der Kälte vollziehen zu lassen. Die Ausbeuten erreichen dann 50—75% der theoretisch möglichen Menge.

WÜRTZ¹ bediente sich auch des **Natriumamalgams**, und zwar speziell zur Synthese von Karbonsäureestern. Er erhitzte z. B. 90 g Brombenzol mit 60 g Chlorkohlensäureester und 3,5 kg 1%igen Amalgams mehrere Tage lang am Rückflusskühler im Kochsalzbade auf 110°. Nach dieser Zeit goß er das Quecksilber von der festgewordenen Salzmasse ab, extrahierte diese mit Äther und erhielt aus diesem durch fraktionierte Destillation nach der Gleichung



Benzoësäureester.

Kampferaldehyd² erhält man am besten, wenn man Natrium (1 Atom) zunächst in einer Lösung von Kampfer (1 Mol.) in Toluol durch Erwärmen auflöst und dann unter Abkühlung 1 Mol. Ameisensäureester zufügt. Nach längerem Stehen wird in Eiswasser gegossen und die alkoholische Lösung, welche den Kampferaldehyd jetzt in Form seines Natriumsalzes enthält, von dem aufschwimmenden Toluol getrennt. Die alkalische Lösung der salzartigen Verbindung wird mit Essigsäure angesäuert und der ölig ausgeschiedene Aldehyd mit Äther aufgenommen, aus dem er krystallisiert.

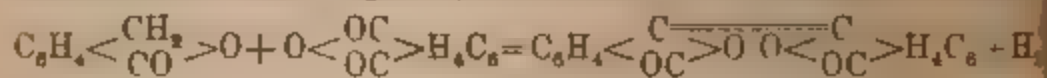


Wasserfreies **Natriumacetat**, am besten aus dem krystallisierten Salz durch Schmelzen zu erhalten, kann als solches zu Kondensationen Verwendung finden. GRÄBE und GUYE³ mischten 10 Teile Phtalid, 17—20 Teile

¹ *Ann. Suppl.* 7. 125. — ² *D. R.-P.* 49165 und 49542.

³ *Ann.* 233. 241.

Phtalsäureanhydrid und 5 Teile unseres Mittels und erhitzten 10 Stunden auf 260—265°. Die Schmelze hinterließ nach dem Auskochen mit Wasser und wenig Alkohol krystallinisches Diphtalyl in einer Ausbeute von 55%.



RUHEMANN¹ schmolz Paratolylessigsäure mit der 1½fachen Menge Phtalsäureanhydrid und 1/50 Gewichtsteil Natriumacetat in einem Kölbchen zusammen. An der Stärke der aus diesem entweichenden Kohlensäure und des Wasserdampfes konnte er den Verlauf der Reaktion verfolgen: es hatte sich *p*-Xylalphtalid gebildet. $C_8H_4O_3 + C_9H_{10}O_2 = C_{16}H_{12}O_2 + CO_2 + H_2O$. Ausbeute etwa 70% der Theorie.

GABRIELS² Versuche hinsichtlich der Kondensation zwischen Phtalsäureanhydrid und Acetessigester mit Natriumacetat ergaben, daß bei Einwirkung dieser Körper aufeinander sich sehr komplizierte Derivate bilden.

Auch wässrige Lösungen von Natriumacetat vermögen kondensierend zu wirken, wie die ausführlichen Untersuchungen LIEBENS³ ergeben haben.

Seine außerordentliche Verwendbarkeit für synthetische Zwecke wurde aber erst durch die PERKINSche Synthese,⁴ die in der Einwirkung von Säureanhydriden auf Aldehyde in Gegenwart dieses Salzes besteht, allgemein bekannt.

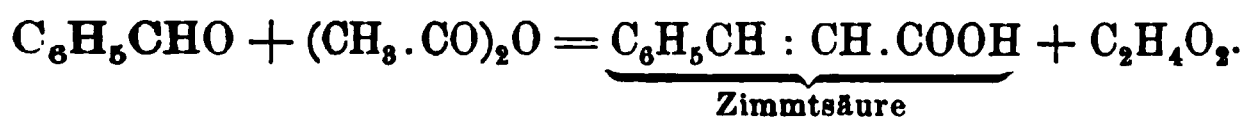
Nach PERKIN⁵ erhält man Zimmtsäure beim Erhitzen von Benzaldehyd (2 Teile), Natriumacetat (1 Teil) und Essigsäureanhydrid (3 Teile). Nach TIEMANN und HERFELD⁶ werden 3 Teile Benzaldehyd, 3 Teile gepulvertes Natriumacetat und 10 Teile Essigsäureanhydrid in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben 8 Stunden im Sieden erhalten. Aus der erkalteten Masse scheidet sich beim Digerieren mit Wasser ein schweres, allmählich fester werdendes Öl aus, welches in Äther gelöst wird.

¹ B. 24. 3965 — ² B. 17. 1389 — ³ M. Ch. 1. 818.

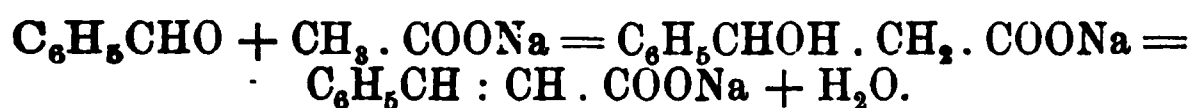
⁴ Journ. of the chem. soc. 1877. 391. — ⁵ Jahresber. 1877. 76.

⁶ B. 10. 68. —

Der ätherischen Lösung entzieht man durch Schütteln t Natriumbisulfitlösung etwaigen Benzaldehyd, mit Natriumkarbonatlösung die Zimmtsäure. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt diese alsdann aus der Lösung des zimmtsäuren Natriums aus:



Nach FITTIG¹ verbinden sich erst der Aldehyd und das Natriumsalz und das Essigsäureanhydrid wirkt dann wasserentziehend:



Kumarin² (Kumarsäureanhydrid) erhält man durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, und so kann man durch Abänderung des Aldehyds zu den verschiedensten Säuren mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen gelangen. Auch können an Stelle des Anhydrids und des Salzes Homologe, wie Propionsäureanhydrid u. s. w., treten.

Die Ausbeuten der PERKINSchen Synthese pflegen zwischen 40 und 50% zu betragen, sinken aber bedeutend, wenn die Ausgangsmaterialien an und für sich zu Nebenreaktionen neigen.

Im Einschlußrohr muß man arbeiten, wenn der Aldehyd sehr flüchtig ist, also z. B. Acetaldehyd³ zur Verwendung gelangt.

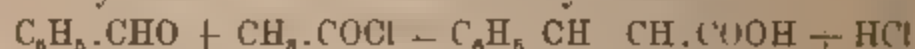
Erwähnt mag die Beobachtung PLÖCHLS und WOLFRUMS werden, die äquivalente Mengen Hippursäure und Salicylaldehyd⁴ mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von dem halben Gewicht des Salicylaldehyds an Natriumacetat im Wasserbade erhitzten. Es findet nur Kondensation zwischen Aldehyd und Hippursäure statt, ohne daß eine Spur von Zimmtsäure, bezw. Kumarin entsteht, deren Bildung unter den gegebenen Bedingungen eigentlich erwartet werden kann;

¹ B. 14. 1826. — ² B. 8. 1599.

³ B. 23. 1029. — ⁴ B. 18. 1183.

diese einfache Addition muß danach in diesem Falle ungleich leichter erfolgen, als die PERKINSche Reaktion.

EDELEANO und BUDISTHEANO¹ haben die PERKINSche Synthese mit der alten Beobachtung von BERTAGNINI,² daß der Acetylchlorid und Benzaldehyd Zimmtsäure liefert:



komprimiert und gefunden, daß man zur Zimmtsäure kommt, wenn man 1 Mol. Benzaldehyd, 1 Mol. Acetylchlorid und 3 Mol. Natriumacetat unter Rückfluß 24 Stunden kocht. Die Ausbeute soll fast quantitativ sein. Falls dies richtig, veranlaßt vielleicht das infolge der Einwirkung der beiden letzten Reagentien aufeinander sozusagen in statu nascendi vorhandene Essigsäureanhydrid das besonders günstige Ergebnis.

Von CLAISEN³ rührt die Verwendung des **Natriumäthylats** als Kondensationsmittel her, mit welchem gerade überraschende Erfolge erzielt werden können.

Es ist zweckmäßig⁴ möglichst frisch bereitetes Natriumäthylat anzuwenden, welches gleich nach der Darstellung in einem heißen Eisenmorser zerstampft und rasch durch ein feines Sieb geschlagen wird. Das Natriumäthylat läßt sich außer in zugeschmolzenen Glaskolben schlecht aufbewahren, es scheint nicht nur Feuchtigkeit, sondern auch Sauerstoff zu absorbieren. Wie HEMMELMAYR⁵ gezeigt hat, bildet sich dabei essigsäures Natrium.

Zur Darstellung des alkoholischen (bei 200° im Wasserstoffstrom getrockneten) Produktes sind, falls es sich um größere Mengen handelt, Glasgefäße wenig geeignet, da sie häufig springen und auch kein gleichmäßiges Erhitzen der Masse beim Abdestillieren des Alkohols hinterbleibenden porösen und die Wärme schlecht leitenden Masse gestatten. CLAISEN bediente sich mit Vorteil eines Kupfercylinders

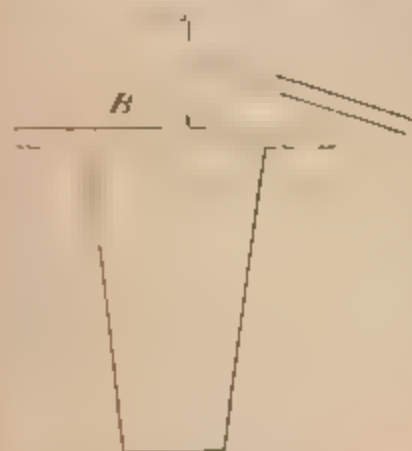


Fig. 40

¹ B. *Par* 3 3. 191 — ² *Ann.* 100 126 — ³ B. 20. 655.

⁴ B. 22 1010 — ⁵ M. Ch 12. 115

von der hier skizzierten Form, welcher einige Liter faßt, in ein entsprechend geformtes Ölbad eingesenkt und darin erhitzt wird. Derselbe kann durch Asbestzwischenlage und Schrauben mit einem Deckel *B* verbunden werden, an welchem einerseits ein Rohr zum Eingießen der Natriumäthylatlösung und nachherigen Überleiten des Wasserstoffes, andererseits ein Abzugsrohr für den abdestillierenden Alkohol angelötet ist. Das Auflösen des Natriums geschieht in einem zweiten Apparate, einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben, in welchen auch der aus dem Kupferapparate abdestillierende Alkohol immer wieder zurückgegossen und zur Auflösung neuen Natriums verwandt wird. Diese letztere Lösung wird wieder in den Kupferapparat gegeben u. s. w., bis er ganz mit trockenem Natriumäthylat gefüllt ist. Auf diesem Wege kann man unter Anwendung von verhältnismäßig wenig Alkohol in wenigen Tagen mehrere Kilo des alkoholfreien Produktes gewinnen.

Kleine Mengen davon wird man jetzt vielleicht besser nach dem neuerdings von BRÜHL und BILTZ¹ angegebenen Verfahren bereiten. Man löst nach ihnen den Alkohol (Methyl- oder Äthylalkohol) in Toluol oder Xylol, fügt allmählich die theoretische Menge Natrium zu und erhitzt im Rückflusskühler, der mit einem Natronkalkrohr verschlossen ist, im Ölbad. Da die Alkoholate in den Benzolkohlenwasserstoffen unlöslich sind, findet eine erst beim Schütteln abfallende Umhüllung der Metallkugeln mit ihnen und infolgedessen eine nur langsame Aufzehrung dieser statt, so daß das Erhitzen lange fortgesetzt werden muß. Schliesslich erhält man aber die alkoholfreien Natriumverbindungen als schneeweiße gelatinöse Massen, die im ursprünglichen Verdünnungsmittel suspendiert sind.

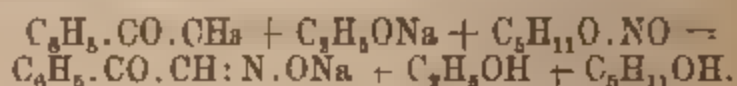
CLAISEN kondensierte mit dem Mittel Säureester mit Ketonen z. B. und erhielt nach der Gleichung²

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
aus Benzoeester und Acetophenon Dibenzoylmethan. Zu

¹ B. 24. 649. — ² B. 20. 655.

dem Zwecke vermischte er Natriumäthylat mit einer Gemenge der Ausgangsmaterialien. Die anfangs flüssige Mischung erstarrte unter spontaner Erwärmung sehr bald zu einer krystallinischen Masse, die im wesentlichen aus dem Natriumsalz des Benzoylacetophenons (Dibenzoylmethan) bestand. Durch Lösen in verdünnter Natronlauge erhält man eine Flüssigkeit, aus der Krystalle des neuen Körpers (etwa 50% vom Gewicht der zur Verwendung gekommenen Acetophenons) abscheiden.

Auf diesem Wege gelang es ihm auch, Nitrosalacetophenon aus Gemischen von Ketonen mit Salpetrigsäure darzustellen. Alkoholfreies Natriumäthylat ist in diesem Falle nicht einmal erforderlich. Löst man Natrium in 20 fachen Gewicht Alkohol, fügt hierzu unter guter Kühlung Acetophenon und darauf Amylnitrit, und läßt diese Mischung in gut verschlossenen Gefäßen bei niedriger Temperatur stehen, so ist sie nach 12—24 Stunden zu einem Brei des rotbraunen Natriumsalzes des Nitrosalacetophenons erstarrt;



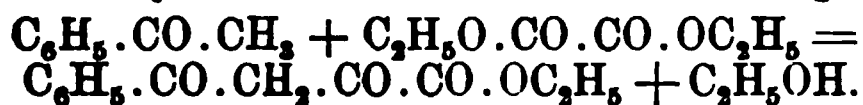
aus dem durch Säurezugabe das freie Keton abgeschieden wird.

Benzoylacetone,¹ $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, also falls ein Doppelketon, erhält man in der Weise, daß man alkoholfreies Natriumäthylat (1 Mol.) mit überschüssigem Essigester (etwa 2 Mol.) übergießt, und der mit guter Kühlung gekühlten Mischung das Acetophenon (1 Mol.) zusetzt. Die Mischung verflüssigt sich zuerst und erstarrt dann zu einem Brei von Benzoylacetonnatrium. Die Ausbeute an Benzoylacetone beträgt 80—90% vom Gewicht des angewandten Acetophenons. In gleicher Weise erhält man unter Verwendung des entsprechenden Ausgangsmaterials die homologen Verbindungen.

Löst man 9.2 g Natrium in 150 g Alkohol, kühlt die Lösung mit Eis, giebt dann 48 g Acetophenon und 58.4 g Oxalester zu und schüttelt kräftig durch, so

¹ B 20 2178.

nach 12 Stunden eine reichliche Menge des Natrium-
salzes des Benzoylbrenztraubensäureesters abgesetzt:

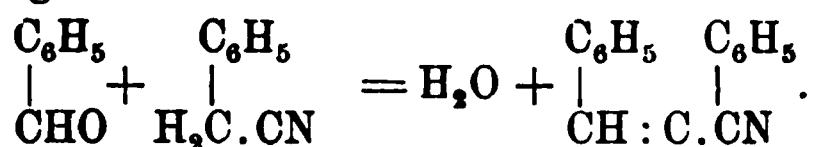


Ausbeute 78% der Theorie.

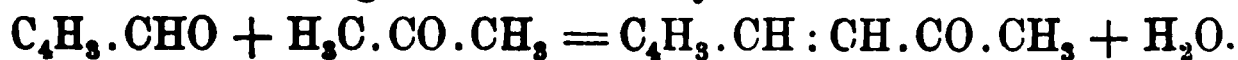
Zu der auf anderem Wege nicht darstellbaren Ver-
bindung des Benzoylaldehyds $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COH}$ kam
als er Natrium (1 Atom) in der 20 fachen Menge
Alkohol löste, und unter Eiskühlung Acetophenon (1 Mol.)
und Ameisensäureester (1 Mol.) zugab. Nach 2—3 Tagen
scheidet sich das Natriumsalz des Benzoylaldehyds ab.
Ausbeute sehr gut.

Die vorzüglichen Ergebnisse des Verfahrens haben
sich zur Verwendung der Reaktion im grofsen geführt,¹
und dient die Methode dort zur Darstellung von Keton-
säureestern und Ketoketonen durch Einwirkung zweier
Säureester aufeinander oder von Säureestern auf Ketone
in Gegenwart von Natriumalkylaten.

V. MEYER² vermengte reines Benzylcyanid mit Bitter-
mandelöl und Natriumäthylat. Die Mischung erhitzte
sieh und erstarrte nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei
von Benzalbenzylcyanid (α -Phenylzimmetsäurenitril) nach
der Gleichung



Die kondensierende Wirkung selbst stark verdünnter
Natronlauge ist zuerst von SCHMIDT³ beobachtet, von
CLAISEN⁴ genau untersucht worden. Sie erfolgt glatt unter
Wasseraustritt; so liefern Furfurol, Aceton und ver-
dünnte Natronlauge Monofurfurylidenaceton

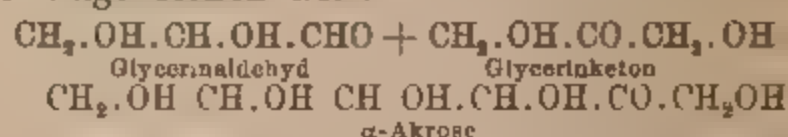


Nach GEIGY und KÖNIGS⁵ kann man theoretische
Ausbeuten erzielen, wenn man die Stärke der Lauge
passend wählt. Auch kann es angebracht sein, das
Reaktionsgemisch zum Sieden zu erhitzen.

¹ D. R.-P. 40747. — ² Ann. 250. 124. — ³ B. 14. 1459.

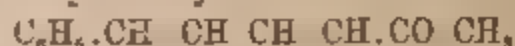
⁴ 14. 2468. — ⁵ B. 18. 2406.

Als FISCHER¹ durch Oxydation von Glycerin in Brom und Soda eine Flüssigkeit erhalten hatte, welche Glycerinaldehyd und wohl auch das isomere Dioxyceton (Glycerinketon) enthält, synthetisierte² er diese zu einem Zucker, indem er sie in einer Flüssigkeit, deren Gehalt an freiem Alkali auf 1% gebracht wurde, bei 4 bis 5 Tage stehen ließ.



EINHORN und DIEHL³ ließen zu einer Mischung von 10 Teilen Zimmetaldehyd mit 6 Teilen Aceton tropfenweise 10%ige Natronlauge fließen. Die alkalische Reaktion verschwindet hierbei anfangs regelmäßig unter Erwärmen. Da es vorteilhaft ist die Einwirkung etwas zu mildern taucht man das Gefäß in kaltes Wasser und fährt dann mit dem Zusatz der Natronlauge fort, bis die alkalische Reaktion dauernd bestehen bleibt. 12 Stunden später gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser, wonach die Masse in kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das Produkt setzt sich aus zwei Körpern zusammen, deren Trennung durch mehrmalige Krystallisation aus absolutem Alkohol gelingt. Es bilden sich

Cinnamenylvinylmethylketon:



und Diccinnamenylvinylketon:



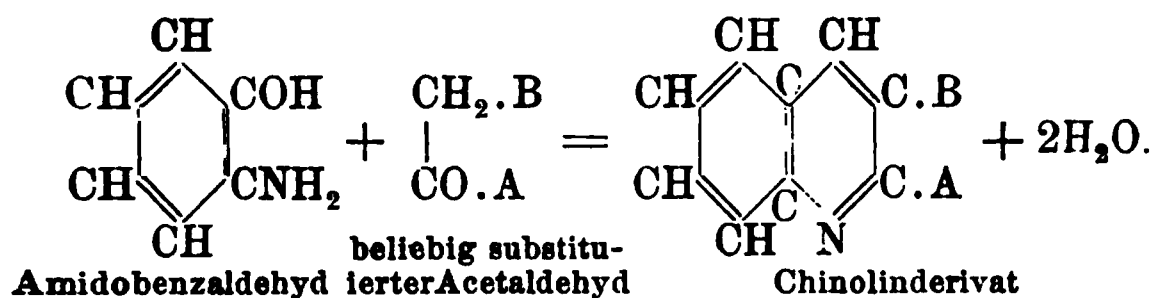
EINHORN und GEHRENBECK⁴ lösten 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd in der Siedehitze in 80 g absolutem Alkohol, gaben 15 ccm Wasser zu und kühlten ab, bis sich die Flüssigkeit trübte. Nach nunmehriger Zugabe von 10 g Aceton ließen sie 2%ige Natronlauge so lange zutropfen, bis die alkalische Reaktion 5 Minuten bestehen blieb. Auf die Art kamen sie zu den den vorhergehenden entsprechenden Produkten.

FRIEDLANDER⁵ fand, daß seine Methode der Chinoline

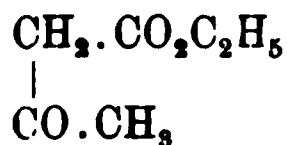
¹ B. 20. 3386. — ² B. 23. R. 13. — ³ B. 18. 2320. —

⁴ Ann. 253. 353. — ⁵ B. 15. 2574.

winnung, die darauf beruht, daß er eine wässrige verdünnte Lösung von Orthoamidobenzaldehyd mit wenig Acetaldehyd und ein paar Tropfen Natronlauge versetzt und hernach das gebildete Chinolin durch Übersättigen mit Alkali frei macht, von fast allgemeiner Anwendbarkeit,¹ um zu im Pyridinkern substituierten Chinolinderivaten zu kommen:



Als solchen substituierten Aldehyd kann man z. B. den Acetessigester auffassen, wenn man ihn



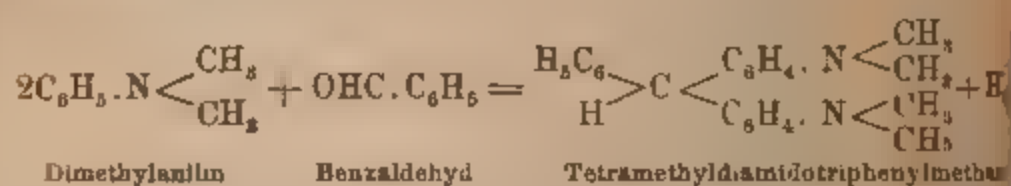
schreibt, und versetzt man in der That eine wässrige Lösung von Orthoamidobenzaldehyd mit einer alkalischen Lösung von Acetessigester, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit Krystalle von α -Methylchinolin- β -karbonsäure-ethylester aus.

V. MEYER² kondensierte Benzylcyanid mit Jodmethyl, nachdem Natriumäthylat schlechte Aubeuten gegeben hatte, durch Anwendung von festem Ätznatron. Äquivalente Mengen von Benzylcyanid und festem Ätznatron, welches unmittelbar vorher geschmolzen und in einem reinem Mörser mit heißem Pistill gepulvert war, wurden mit Jodmethyl versetzt und gelinde erwärmt. Unter Aufsieden tritt Reaktion ein, welche durch kurze Erwärmung auf dem Wasserbade vollendet wird. Im Reaktionsgemisch findet sich neben unverändertem Benzylcyanid das homologe Methylbenzylcyanid.

Oxalsäure im entwässerten Zustande haben für Kondensationszwecke zuerst GIRARD und DE LAIRE³ verwendet, indem sie mit ihrer Hülfe zum Diphenylaminblau aus Diphenylamin kamen. Bei dieser Reaktion

¹ B. 16. 1833. — ² B. 17. 1078. — ³ J. B. 1867. 963.

speziell tritt allerdings zugleich Zerfall der Säure ein. Die trockene Oxalsäure diente auch ANSCHUTZ¹ zur Gewinnung von Tetramethyldiamidotriphenylmethan, indem er eine Lösung von 5 g Benzaldehyd in 11.5 g Dimethylanilin, der 7.5 g entwässerte gepulverte Oxalsäure zugesetzt wurden, 2 Stunden auf 110° und beständigem Rühren erhitze. Die Ausbeute ist fast quantitativ.



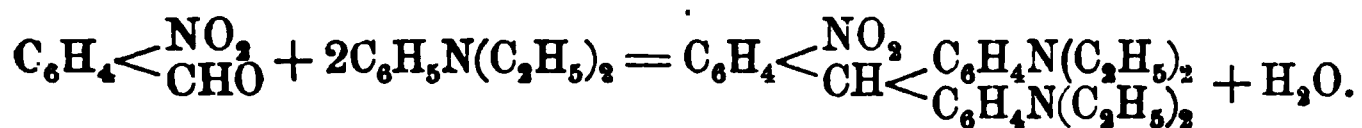
FISCHER² hat dann mitgeteilt, daß es eine der Technikern seit Entdeckung des Malachitgrüns, dem Oxidationsprodukt des Tetramethyldiamidotriphenylmethans, bekannte Thatsache ist, daß so elegant die Kondensation des Benzaldehyds und Dimethylanilins mittelst Chlorzink (siehe weiterhin) verläuft, der Prozeß mit Diäthylanilin bei Anwendung dieses Mittels bei weitem nicht so glatt ist; ja, es ist sogar schwierig, das Tetraäthyldiamidotriphenylmethan, wenn bei seiner Gewinnung Chlorzink zur Verwendung kommt, überhaupt krystallisiert zu erhalten. Zur Herstellung der Malachitgrünleukobase hatte man ebenfalls seit langem andere Kondensationsmittel verwendet, und die von ANSCHUTZ zuerst im Laboratorium benutzte Oxalsäure war für diesen Zweck schon seit Jahren im Großbetrieb (der ja vieles geheim hält) eingeführt.

Substitutionen im Benzolkern sind der Kondensation mit diesem Agens nicht hinderlich. So liefert mehrstündiges Erwärmen eines Gemenges von 1 Teil *o*-Nitrobenzaldehyd mit 3—4 Teilen Diäthylanilin nebst 1½ Teilen Oxalsäure auf dem Wasserbade reichliche Ausbeute an *o*-Nitrophenyltetraäthylparaamidodiphenylmethan.

7 g Resorcin³, 5 g Phtalsäureanhydrid und 3.5 g Oxalsäure gaben nach 10stündigem Erhitzen 2.3 g Fluorescein.

¹ B. 17. 1078. — ² B. 17. 1893. — ³ B. 17. 1079.

KAESWURM¹ kondensierte auf dieselbe Art Parachlorbenzaldehyd mit Diäthylanilin, und ebenso Paranitrobenzaldehyd. Bei letzterem verlief die Reaktion besonders glatt und wird fast die theoretische Ausbeute an dem zu erwartenden Tetraäthyldiamidodiphenylparanitrophenylmethan erhalten:



NENCKI² erhält die Leukobase des Malachitgrüns so, daß er 40 g Benzaldehyd und 100 g Dimethylanilin mit 40 g 93%igem Alkohol in einem Kolben von 2 l Inhalt, der mit einem Rückflußkühler verbunden ist, erwärmt. Durch eine zweite Durchbohrung des Stopfens führt ein Scheidetrichter, aus dem langsam 65 g **Phosphoroxychlorid** zu der erwärmten Lösung fließen. Nachdem dessen Zugabe beendet ist, erwärmt man noch eine halbe Stunde, dann wird die so erhaltene Flüssigkeit in warmem Wasser gelöst und filtriert. Nach Zusatz der nötigen Menge Alkali fällt das Leukomalachitgrün als bald kristallinisch werdendes Öl in fast theoretischer Menge aus.

Im großen verfährt man folgendermaßen:³ Eine Mischung von 20 Teilen Benzanilid z. B. und 40 Teilen Dimethylanilin wird mit 20 Teilen Phosphoroxychlorid versetzt und unter stetem Umrühren langsam auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Sobald sich dabei durch rascheres Steigen des Thermometers Selbsterwärmung zu erkennen giebt, wird die Wärmezufuhr unterbrochen, eventuell gekühlt, überhaupt der Gang so geleitet, daß das Thermometer während der Reaktion nicht über 120° steigt.

Beginnt die Selbsterwärmung nachzulassen, so erhitzt man wiederum 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade. Die Masse hat nach dieser Zeit Sirupkonsistenz und enthält das Kondensationsprodukt.

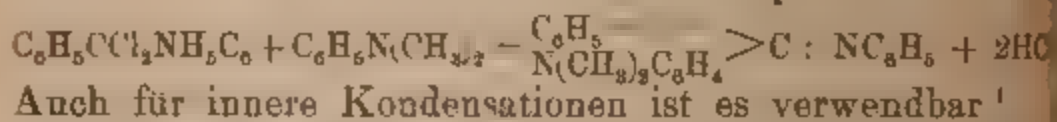
Nach FRIEDLÄNDER⁴ ist der Verlauf der Reaktion der, daß sich durch die Kondensation des intermediär

¹ B. 19. 744. — ² M. Ch. 9. 1148.

³ D. R.-P. 41751, siehe auch D. R.-P. 27789.

⁴ Farbenfabrikation 47.

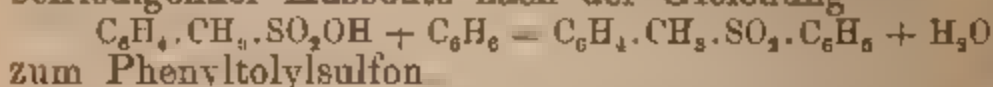
entstehenden Benzamylidchlorids und der tertiären Benzimidoderivate monosubstituierter Benzophenone bilden



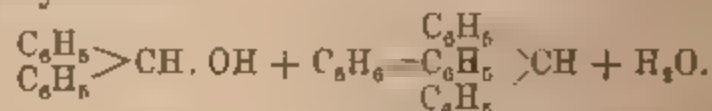
Die stark wasserentziehende Kraft des **Phosphorsäureanhydrids** läßt in diesem mit Recht ein brauchbares Kondensationsmittel vermuten. Versetzt man nach KOLLARITS und MERZ² eine Mischung von Benzoesäure und Benzol mit Phosphorsäureanhydrid, so erhält man, wie erwartet, Diphenylketon:



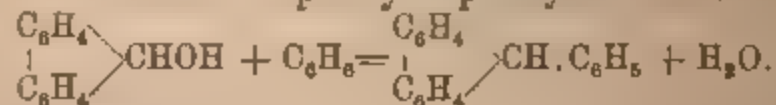
und ebenso verhalten sich die Sulfosäuren. Erhitzt man z. B. nach MICHAEL und ADAIR³ p-Toluolsulfosäure mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid im Einschlußrohr auf 150–170°, so kommt man in allerdings nicht sehr befriedigender Ausbeute nach der Gleichung



Übergießt man nach HEMILIAN⁴ P₂O₅ mit einer Lösung von Benzhydrol in reinem Benzol und erhitzt das Gemisch 4 Stunden im Einschlußrohr (Kochen am Rückflußkühler liefert schlechte Ausbeute), wäscht aus dem Reaktionsgemisch die Phosphorsäure aus und destilliert, so erhält man ca. 50% vom angewandten Benzhydrol an Triphenylmethan:



Als er an Stelle des Benzhydrols Fluorenalkohol nahm, kam er zum Diphenylenphenylmethan:



Die Phosphorsäure ist auch für intramolekulare Wasserentziehung verwendbar. So führt sie ja die Amide in Nitrile über

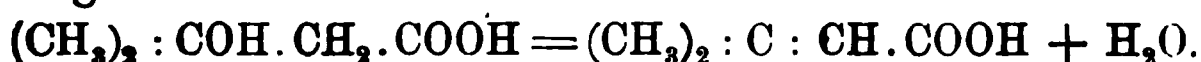


¹ B. 20. 2863. — ² B. 6. 537. — ³ B. 11. 116

⁴ B. 7. 1204 — ⁵ B. 11. 202.

d **KNORR**¹ erhielt mit ihr aus dem Diacetbernsteinsäureester den Karbopyrotritisäureester, in welchem eine ringförmige Bindung der Atome statthat, da die Untersuchung gezeigt hat, daß die Säure Dimethylfurfurankarbonsäure ist. Die Phosphorsäure war als konzentrierte Lösung zur Verwendung gekommen.

Von **FRANKLAND** und **DUPPA**² wurde bereits gefunden, daß das **Phosphortrichlorid** sich für intramolekulare Wasserentziehung eignet. **SEMLJANITZIN** und **SAYTZEFF**³ rachten 2 Mol. PCl_3 in eine Retorte, gaben allmählich 3 Mol. β -Oxyisobutylameisensäureäthylester zu und erwärmten auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung. Nach Zugabe von Wasser schwamm der entstandene Dimethylakrylsäureester als ölige Schicht oben auf:



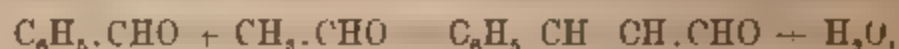
Auch in der Technik⁴ wird es verwendet. So werden 10 Teile fein gepulvertes und trockenes Tetramethylamidobenzophenon in 20 Teilen Dimethylanilin heiß gelöst und in die kalt gerührte Mischung 6 Teile Phosphorchlorür eingetragen. Sofort tritt Reaktion ein. Die Mischung wird blau und dünnflüssig. Nach kurzer Zeit beginnt eine schnell fortschreitende Krystallisation in der Masse, und unter lebhafter Wärmeentwicklung, die durch Abkühlung zu mäßigen ist, erstarrt das Ganze. Wird nach mehrstündigem Stehen das Produkt in heißem Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt und das überschüssige Dimethylanilin im Wasserdampfstrom abdestilliert, so findet sich die Farbbase nunmehr im Rückstande.

Die **Salzsäure**, das für Esterbildung am meisten verwendete Kondensationsmittel, ist als wasserentziehendes Mittel für sonstige Zwecke wohl zuerst von **CHIOZZA** im Jahre 1856 erfolgreich gebraucht worden. Er leitete in eine Mischung von Aldehyd und Benzaldehyd Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung, beobachtete die Trübung

¹ B. 17. 2863. — ² Ann. 136. 16. — ³ Ann. 197. 73. —

⁴ D. R. P. 27 789.

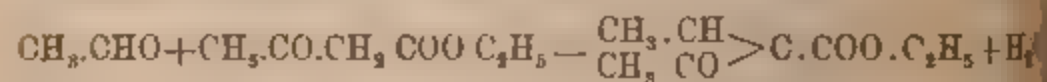
der Flüssigkeit durch Abscheidung von Wassertropfen und konnte den gebildeten Zimmtaldehyd gewinnen



eine Kondensationsmethode, welche noch heute vielfach in dieser Form verwendet wird.

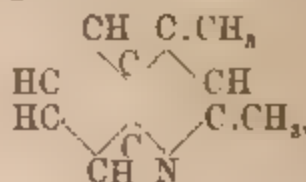
Will man die Menge des abgeschiedenen Wassers bestimmen, welches schliesslich nach längerem Stehen sich auf den Flüssigkeiten abzusetzen pflegt, so füllt man das betreffende Gemisch in eine Bürette.

CLAISEN¹ kam zum Acetäthylidenessigester



als er in ein mit einer Kältemischung gekühltes Gemisch von 1 Teil Aldehyd und 3 Teilen Acetessigester saures Gas bis zur Sättigung einleitete. Die Gewichtszunahme betrug schliesslich 43%, Nach 24 Stunden goss er die Flüssigkeit auf Eiswasser. Das abgeschiedene Öl wurde noch einige Male mit Wasser dann mit Sodaauslösung gewaschen und schliesslich durch Chlorcalcium entwässert. Bei der Destillation entweicht erst viel durch Addition festgehaltene Salzsäure; hernach erhält man 70–80% des bei 210° siedenden Kondensationsproduktes.

Auch die BEYERSche² Synthese alkylierter Chinoline beruht auf der Kondensation primärer aromatischer Amine mit ungesättigten Ketonen oder mit Gemischen von Ketonen und Aldehyden mittelst Salzsäure. Das α -Dimethylchinolin,³ speziell



erhielt er nach folgendem Verfahren: In das der Gleichung $\text{CH}_3\cdot\text{CHO} + \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ entsprechende Gemisch von Paraldehyd und Aceton (von letzterem wird ein kleiner Überschuss angewandt) leitete er trockenes Salzsäuregas unter Abkühlen bis zu

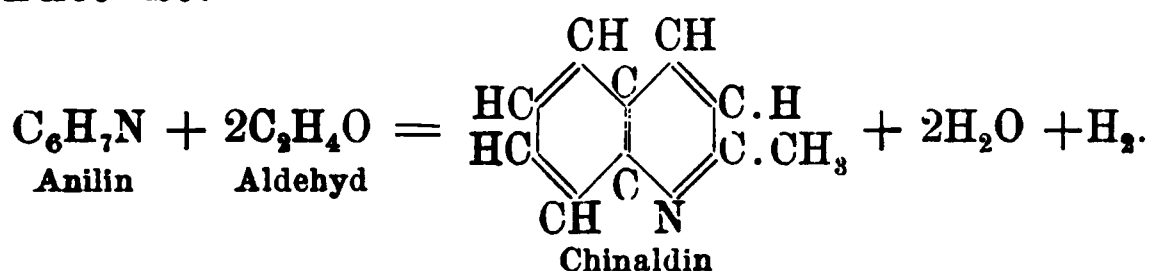
¹ Ann., 218 172. — ² B. 20. 1767. — ³ J. pr. Ch. 141. 40

ttigung ein und liefs das Gemisch einen oder zwei Tage stehen. Alsdann gofs er es allmählich zu einer Lösung von Anilin in dem doppelten Gewicht konzentrierter Salzsäure. Das Gewicht des Anilins wählt man, dafs im Verhältnis zur Gleichung (siehe weiterhin) ein mässiger Überschufs des Aldehyd-Acetongemisches vorhanden ist. Alsdann erwärmt man das Gemenge mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Gewöhnlich wandte BEYER 120 g Paraldehyd auf 200 g Aceton, 100 g Anilin und 400 g konzentrierte Salzsäure an. Die Ausbeute an Base ist eine gute. Man erhält sie wohl nach der Gleichung



Zu ihrer Abscheidung destilliert man erst im Dampftrom zur Entfernung fremder flüchtiger Produkte. Hierauf werden nach Zugabe von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion in gleicher Weise die basischen Produkte übergetrieben. Die Basen löst man in Alkohol, und nach Zugabe von alkoholischer Pikrinsäurelösung fällt nunmehr pikrinsaures Dimethylchinolin aus, welches mit Alkohol gewaschen wird. Indem man es durch Natronlauge zerlegt und wiederum die freie Base mit Wasserdampf übertreibt, erhält man letztere in reinem Zustande.

DOEBNER und MILLER¹ fanden, dafs, wenn man ein Gemisch von 1½ Teilen Paraldehyd, 1 Teil Anilin und 1 Teil roher Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, man in entsprechender Weise zu Chinolinderivaten kommt, und die Chinaldinbildung schon nach einigen Stunden vollendet ist:



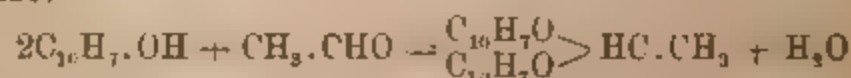
Der nach der Gleichung in statu nascendi vorhandene Wasserstoff wirkt sofort hydrierend auf einen Teil des Chinaldins.

¹ B. 16. 2465.

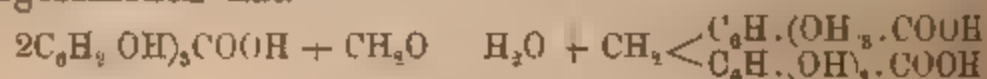
Auch eine der Darstellungen des Schlafmittels Sulfonal beruht auf der Kondensation von Aceton und Mercaptan mittelst Salzsäure zu Mercaptol, das bei der Oxydation Sulfonal liefert.

Hat man feste Körper mit Salzsäure zu kondensieren, so löst man sie etwa in Alkohol, falls er ohne Wirkung bei der Reaktion, oder besser in Eisessig. Es ist nicht immer nötig, salzsaures Gas einzuleiten, häufig genügt auch schon der Zusatz weniger Tropfen wässriger Säure.

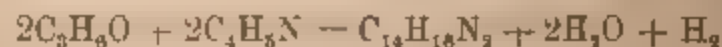
CLAISEN¹ löste z. B. 7 Teile β -Naphтол und 3 Teile Paraldehyd in 15 Teilen Eisessig, fügte ein Teil rauchender Salzsäure zu und erwärmte auf dem Wasserbade. Nach wenigen Minuten scheidet sich ein Öl ab, welches bald zu Krystallen von Äthylidenglykol- β -dinaphthylather erstarrt:



CARO² fand, daß die Hexaoxydiphenylmethandicarbonsäure auffallend leicht erhalten wird, wenn man 2 Mol. Gallussäure (Trioxybenzoesäure) und 1 Mol. Formaldehyd mit der 15fachen Menge verdünnter Salzsäure (1:5) auf dem Wasserbade kocht, bis sie sich als weißes Pulver abgeschieden hat.



Auch in der Pyrrolreihe vollziehen sich diese Kondensationen. So teilt BAEYER³ mit, daß, wenn man einen Teil Pyrrol in 10 Teilen reinem Aceton löst und einen Tropfen Salzsäure zufügt, die Flüssigkeit sich färbt und nach einigen Minuten ins Sieden kommt. Kühlt man jetzt rasch ab, so scheiden sich bald nach der Gleichung



Krystalle des Körpers $C_{14}H_{16}N_2$ ab.

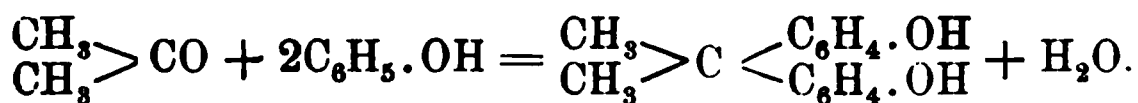
Nach DIANIN⁴ kondensieren sich die Ketone der Fettreihe in Gegenwart von rauchender Salzsäure leicht mit Phenol unter Bildung von zweiatomigen Phenolen.

¹ Ann. 237. 271 ² B. 25 946 ³ B. 19. 2184.

⁴ B. 25 R. 334

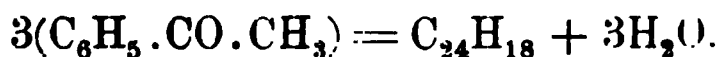
Die günstigste Temperatur für diese Reaktion liegt zwischen 0—60°. Je größer die Menge der zugesetzten Salzsäure, und je geringer das Molekulargewicht des angewandten Ketons ist, desto rascher verläuft die Kondensation, doch darf der Säurezusatz ein gewisses Maximum nicht übersteigen. Als geeignetster Weg zur Darstellung des Dimethylparadiphenolmethans erwies es sich ein Gemisch von 220 g Aceton, 1600 g Phenol und 1800 ccm Eisessig mit 600 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zu versetzen und das Ganze verschlossen bei 40—50° stehen zu lassen. Nach 24 Stunden kühlt man ab, sammelt die sich ausscheidenden Krystalle, läßt das Filtrat wiederum bei 40—50° stehen u. s. f.

Erhitzt man das Gemenge 2 Tage im Einschlußrohr auf 80—90°, so ist schon in dieser Zeit die Umsetzung völlig beendet.



Bei folgendem Verfahren¹ gelangt Alkohol zur Verwendung: 5 Teile Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 3,5 Teilen Salzsäure von 1,18 spez. Gew. und 20 Teilen Alkohol gelöst. Dann wird die Lösung unter Zusatz von 5 Teilen Dibenzanilin einige Stunden auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Hydrolbase erhitzt, mit Wasser verdünnt, filtriert und aus dem Filtrat die Leukobase durch Natronlauge abgeschieden.

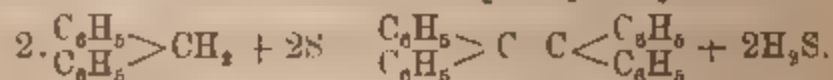
Auch für innere Kondensationen ist die Salzsäure recht geeignet. Leitet man nach ENGLER und BERTHOLD² trockene Salzsäure in Acetophenon, so wird sie stark absorbiert. Nach mehrtägigem Stehen in lauwarmer Temperatur scheiden sich reichlich Krystalle von Triphenylbenzol aus. Erneutes Einleiten von Salzsäure in die Mutterlauge führt wiederum zu ihrer Ausscheidung, auf welchem Wege man ca. 60% des Ausgangsmaterials ins Kondensationsprodukt umwandeln kann.



¹ D. R.-P. 27032. — ² B. 7. 1123.

WURTZ¹ erhielt bekanntlich — zu der Arbeit durch theoretische Spekulationen BAEYER² „Über die Bedeutung der Wasserentziehung für das Pflanzenleben“ veranlaßt — durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetaldehyd Aldol. Formaldehyd³ CH_2O kondensiert sich, wie er fand, aber nicht auf diesem Wege. Dessen Kondensation auf sechsfache zu $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ zur Formose,⁴ welche theoretisch sehr interessant ist, weil diese doch als Kohlehydrat in die Zuckergruppe fällt, gelangt erst LÖW⁵ vermittels Kalkmilch. (Siehe Seite 293.)⁶

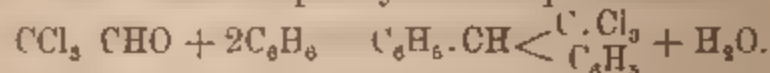
Auch **Schwefel** ist im stande, unter Fortnahme von Wasserstoff Kondensationen zu bewirken. So erhielt ZIEGLER, als er 20 g Diphenylmethan mit 8 g Schwefel im Ölbad auf 240—250° erwärmte, Tetraphenyläthylen.



Ob man die Reste verschiedener Körper auf diesem Wege aneinanderhängen kann, ist wohl eine noch offene Frage.

Die wasserentziehende Kraft der **Schwefelsäure** läßt sie als sehr verwendbares Kondensationsmittel erscheinen und wird sie auch häufig als solches gebraucht.

BAEYER⁸ brachte ein Gemisch von 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Chloral mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure zusammen. Allmählich erwärmt sich die Masse beim Umschütteln, weshalb man kühlt. Darauf gießt man die oben schwimmende, blau gefärbte Schicht ab und schüttelt von neuem mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure, bis alles zu einem Krystallbrei wird, welchen man mit Wasser wäscht und durch Umkrystallisieren reinigt. Ausbeute an Trichlordiphenyläthan quantitativ.



Versetzt man eine Mischung von 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Thymol und 10 cem Schwefel-

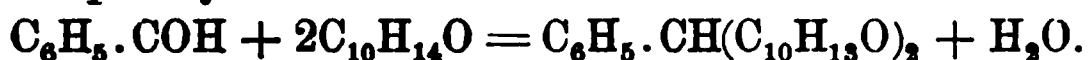
¹ J. B. 1872 449 — ² B. 3. 68. — ³ B. Par. 31. 434.

⁴ B. 23 2126. — ⁵ J. pr. Ch. 141. 327.

⁶ Ausführlicheres über die Zuckersynthesen findet sich in dem des Verfassers „Moderne Chemie“, 12 Vorträge, vor Ärzten gehalten. Hamburg. Leopold Voss. 1891. Seite 96—107.

⁷ B. 21 780 — ⁸ B. 5. 1098.

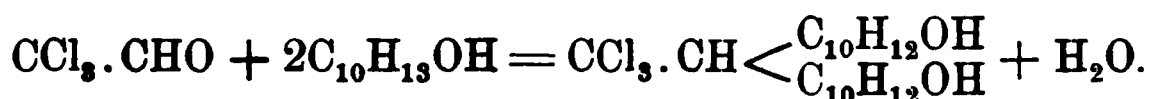
ure (aus 4 Volumen Säure und 1 Volumen Wasser beitet), indem man die ersten 5 ccm tropfenweise und nach einigem Erkalten die anderen 5 ccm unter Umschütteln zufügt, so erstarrt das Ganze zu Krystallen von Dithymolphenylmethan:



Ausbeute 68 statt 73 g.

BÖTTINGER¹ kam zur α -Diphenylpropionsäure, als er das zehnfache Volumen auf -10° abgekühlter konzentrierter Schwefelsäure Brenztraubensäure vorsichtig einröpfelte, so daß die Temperatur nicht über 0° stieg, dann Benzol zugab und umschüttelte. Das Benzol gefriert durch die kalte Säure. Nimmt man hierauf das Gefäß aus der Kältemischung, so ist die Reaktion unter Umschütteln bald beendet, bevor die Temperatur der Flüssigkeit noch $+10^\circ$ erreicht. Oberhalb dieser tritt tiefer greifende Zersetzung ein.

JÄGER² löste in 1 Mol. Chloral 2 Mol. Thymol auf, und brachte unter guter Kühlung und Umrühren etwa die 4- bis 5fache Menge Schwefelsäure, die mit einem Drittel ihres Volumens Eisessig verdünnt war, zu. Allmählich schied sich das Dithymyltrichloräthan als weiche Masse ab, die im Wasser körnig wurde.

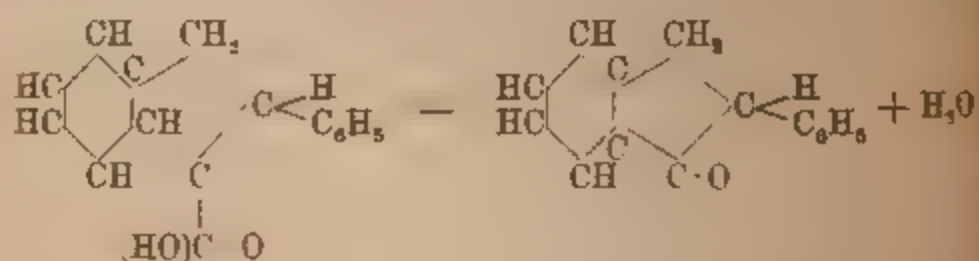


Die Benutzung der Schwefelsäure in Gegenwart von Eisessig scheint oft empfehlenswert. So mischte KÖNIGS³ 40 g Dihydronaphtalin mit 28 g Phenol, 40 ccm reiner Schwefelsäure und 40 ccm Eisessig unter Abkühlen, und ließ unter häufigem Umschütteln das Gemisch 24 Stunden stehen. Da hierbei die Produkte zugleich Gelegenheit hatten, sich zu acetylieren, so mußten die Acetylgruppen hernach durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali wieder abgespalten werden. Überhaupt ist die Reinigung des in einer Menge von 70% durch einfache Addition entstandenen Tetrahydronaphtylphenols $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ eine recht umständliche.

¹ B. 14. 1595. — ² B. 7. 1197. — ³ B. 24. 180.

Im Anschluß an diese Methode verfahren LIEBERMAN und HARTMANN¹ so, daß sie 10 g fein gepulverte Alzimsäure in 10 g Phenol und 5 cem Eisessig lösten und unter Kühlung 10 cem Schwefelsäure mit 5 cem Eisessig verdünnt hinzugaben. Es bildeten sich 2 Derivate. Oxydiphenylpropionsäure und wahrscheinlich Phenylhydrokumarin.

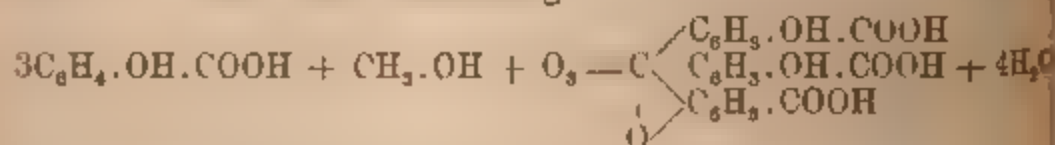
Auch zu inneren Kondensationen ist die Schwefelsäure verwendbar. So entsteht nach MILLER und RONDELET² zufolge der Gleichung:



aus α -Phenylhydrozimsäure Phenylhydrindon. Je 10 g der getrockneten und pulverisierten Säure wurde in 80 g konzentrierte Schwefelsäure von 140° eingetragen, einige Augenblicke — bis zur Lösung — damit geschüttelt und dann die braune schäumende Flüssigkeit auf Eis gegossen, dessen Menge das Dreifache der verwendeten Schwefelsäure betrug. Aus der resultierenden milchigen Flüssigkeit scheidet sich allmählich das Phenylhydrindon in weißen krystallinischen Flocken ab.

Bei solchen inneren Kondensationen setzen manche Phosphorsäure³ oder rauchende Schwefelsäure zu.

Auf diesem Wege kann man auch zur Aurintrikarbonensäure⁴ kommen, indem man 3 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. Methylalkohol (Formaldehyd, Methylal) in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure und Natriumnitrit — nach der Gleichung



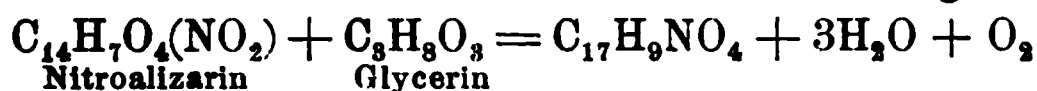
¹ B. 24. 2582 - ² B. 25. 2095. — ³ Ann. 234. 241.

⁴ D R-P 49970 und B 25 939.

feinander zur Einwirkung bringt, wobei mit der Kondensation gleichzeitig eine Oxydation vor sich geht.

Die Ansichten werden darüber geteilt sein, ob man die SKRAUPsche Chinolinsynthese als eine mit Oxydation verbundene Kondensation auffassen kann; immerhin kann dieselbe hier ihrer Wichtigkeit halber nicht übergangen werden.

Der Kolorist PRUD'HOMME¹ teilte 1877 mit, daß Nitroalizarin beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure einen blauen Farbstoff gäbe. GRÄBE äußerte sich dann gelegentlich einer Untersuchung dieses Alizarinblaus, welches inzwischen BRUNK nach einem technisch verwertbaren Verfahren durch Einwirkung eines Gemisches von Glycerin und Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf Alizarin und Nitroalizarin erhalten hatte, dahin, daß nach seinen Untersuchungen das Glycerin beim Erhitzen mit Nitroalizarin und Schwefelsäure nicht nur reduzierend² wirke, sondern gleichzeitig eine höchst wunderbare Synthese veranlasse, die sich durch die Gleichung



ausdrücken lasse, und daß der Körper $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{NO}_4$ chinolintiger Natur sei, da er bei der Destillation mit Zinkstaub keinen Kohlenwasserstoff, sondern Anthrachinolin liefere. SKRAUP³ sah sich dadurch veranlaßt, die kondensierende Wirkung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Glycerin auf Nitrobenzol zu untersuchen, welchem er Anilin zufügte, um dem frei werdenden Sauerstoffe etwas leicht Oxydierbares darzubieten, das zugleich seinerseits dabei in Chinolin übergehen konnte, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 = \text{C}_9\text{H}_7\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, und kam auf diese Art nach der Gleichung $2\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N} + 7\text{H}_2\text{O} + \text{O}$ wirklich zum Chinolin. Man mischt 144 Teile Nitrobenzol mit 216 Teilen Anilin, 600 Teilen Glycerin (spez. Gew. 1,24) und 600 Teilen Vitriolöl.⁴ Anfangs wird vorsichtig erhitzt, dann das

¹ B. 11. 522. — ² B. 11. 1646. — ³ M. Ch. 2. 141.

⁴ Amerik. Pat. 241738.

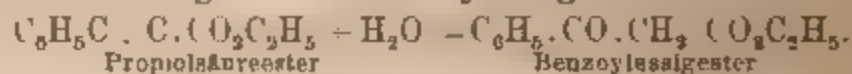
Erhitzen noch einige Stunden am Kühler fortgesetzt. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, das Nitrobenzol im Wasserdampfstrom abdestilliert, zum Rückstand Natronlauge gegeben und das hierdurch frei gemachte Chinolin ebenfalls mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die Ausbeute beträgt etwa 70% der Theorie.

Da sich bei dieser Synthese Anilin und Nitrobenzol durch Homologe und Isologe ersetzen lassen, ist dadurch die Möglichkeit, die verschiedenartigsten Chinolinderivate zu gewinnen, gegeben. Ob auch der Ersatz durch Leidiome¹ möglich ist, scheint bisher nicht untersucht zu sein.

Auch kann hier nicht das merkwürdige Verhalten mancher Körper übergangen werden, beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure **die Elemente des Wassers aufzunehmen**. So gehen die Nitrile durch dieselbe in Amide über. TIEMANN und STEPHAN² trugen z. B. α -Anilidpropionitril in Schwefelsäure mit der Vorsicht ein, daß sich die Flüssigkeit nicht erheblich erwärmte. Nach genügendem Stehen verdünnten sie das Reaktionsgemisch mit Wasser, wobei kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr ausfiel. Durch Ammoniak schieden sie darauf das entstandene Amid ab.



Und als BAEYER³ Propiolsäureester in englischer Schwefelsäure löste und nach einigem Stehen die Flüssigkeit auf Eis goß, schied sich ein Öl ab, welches sich nach dem Reinigen als Benzoylessigester erwies.



Phenylacetylen, Paranitrophenylpropiolsäure und Amidphenylacetylen verhielten sich gegen die konzentrierte Säure ebenso.⁴

¹ B. 25. 2394. — ² B. 15. 2035. — ³ B. 15. 2705.

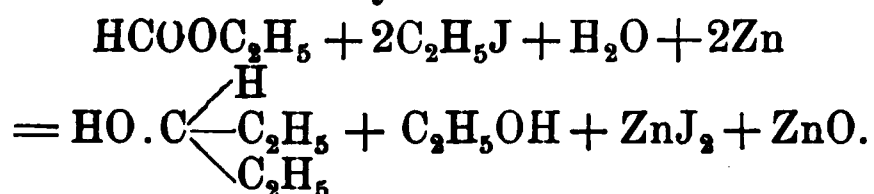
⁴ Auch teilt FOSSEK M. Ch. 4. 662. mit, daß krystallisierte Trisobutyraldehyd auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, nach Zusatz weniger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure geschmolzen, nach einstündigem Erhitzen wieder in die bei 63° siedende einfache Modifikation des Isobutyraldehyd zurückverwandelt ist, und schon WEIDENBUSCH (Ann. 66. 157) fand ein gleiches Verhalten beim Paraldehyd.

Auch FLAWITZKI und KRYLOW¹ erhielten beim Schütteln n Isopropylacetylen $(\text{CH}_3)_2:\text{CH}.\text{C}:\text{CH}$ mit Schwefelure vom spez. Gew. 1.64 Methylisopropylketon $(\text{CH}_3)_2:\text{H}.\text{CO}.\text{CH}_3$.

Silber vermag in fein verteiltem Zustande aus manchen alogenisierten Verbindungen das Halogen herauszunehmen und die so entstehenden Reste mit einander zur Vereinigung zu bringen.

Die Verwendung des **Zinks** als kondensierenden Mittels führt von FRANKLAND und DUPPA² her. Sie hatten zuerst Zinkäthyl auf Oxalester wirken lassen, fanden aber dann, daß man dasselbe erreicht, wenn man Zink und Jodäthyl auf den Ester wirken läßt. So mischten sie 2 Mol. Jodmethyl mit 1 Mol. oxalsaurem Methyl und mit einem Überschuss von amalgamiertem, granuliertem Zink, erhitzen das Gemisch am Rückflusskühler, von dem eine Rohrleitung in Quecksilber tauchte (siehe Seite 23) 24 Stunden anfangs auf 70°, dann auf 100°, und kamen so zum Dimethyloxalsäureester. Spätere³ Untersuchungen zeigten, daß es besser für die Ausbeute ist, das Gemisch ohne Erwärmen etwa 4 Tage stehen zu lassen.

Die Methode ist allgemeiner Verwendung fähig. So erhielt SAYTZEFF,⁴ als er auf 1 Mol. Ameisensäureester einen Überschuss (4 Mol.) Äthyljodid und außer einer geringen Quantität Zinknatrium so viel trockenes, feinkörniges Zink, daß es die Flüssigkeit eben überragte, einwirken ließ, nach Erwärmen am Rückflusskühler und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser den erwarteten sekundären Amylalkohol, das Diäthylkarbinol



Durch Vermittelung des Zinks werden also bei diesen Reaktionen die beiden Sauerstoffvalenzen der Karboxylgruppe durch 2 Alkylgruppen ersetzt.

¹ C. 1878. 262. — ² Ann. 133. 80. — ³ Ann. 135. 25.

⁴ Ann. 175. 363.

HOFMANN¹ Untersuchungen ergeben, daß auch Jodallyl sich zu solchen Umsetzungen eignet.

DAIMLER² verwendet schwach amalgamiertes Zink

Dieses erhält man etwa durch Eintauchen des gekörnten Metalls in eine verdünnte wässrige Lösung von Quecksilberchlorid, Abwaschen und Trocknen.

KEGEL³ empfiehlt bei der Darstellung von Naphtylketonen aus Naphtalin und Benzoylchlorid, das 1½-fache der theoretischen Menge vom Naphtalin zu nehmen und zur Vermeidung einer allzu heftigen Einwirkung nur einen kleinen Zinkstreifen in die erhitzte Flüssigkeit tauchen zu lassen. Es bilden sich bei der Reaktion zwei Ketone.

Als ZINKE⁴ 100 g Benzylchlorid und 72 g Toluol mit Zink kochte, bekam er 32 g Destillat und 90 g Rückstand. Die Reaktion war nach der Gleichung

$$C_6H_5 \cdot CH_2Cl + C_6H_5 \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot (CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + HCl)$$
verlaufen.

Auf die große Verwendbarkeit des **Zinkchlorids** bei Kondensationen hat O. FISCHER⁵ zuerst mit der Bemerkung hingewiesen, daß seine Wirkung geradezu überraschend sei und einigermaßen an die des Aluminiumchlorids erinnere. Für Chlorzinkschmelzen sollen sich kupferne Schalen sehr eignen.

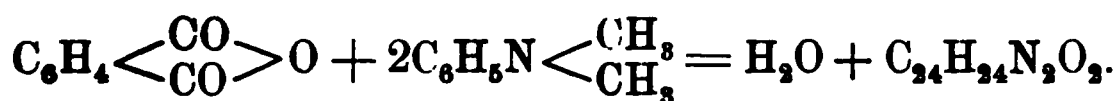
Er verwendet das Chlorzink stets in fein gepulverte Form und möglichst trocken, da der günstige Verlauf der Reaktionen wesentlich von seiner guten Beschaffenheit abhängt, namentlich muß es von basisch kohlensaurem Zink frei sein, das im Handelsprodukt zuweilen in beträchtlicher Menge enthalten ist. Nach MERZ und MÜLLER erhält man es in der gewünschten Reinheit, wenn man durch käufliches, fast immer oxychloridhaltiges, in einer Retorte eingeschmolzenes Material trockenen Chlorwasserstoff bis zum Überschuss leitet. Meist ist die Absorption nicht unerheblich. Den überschüssigen Chlorwasserstoff verdrängt man durch trockenes Wasserstoffgas.

¹ Ann. 201. 85 — ² Ann. 249. 174. — ³ Ann. 247. 180

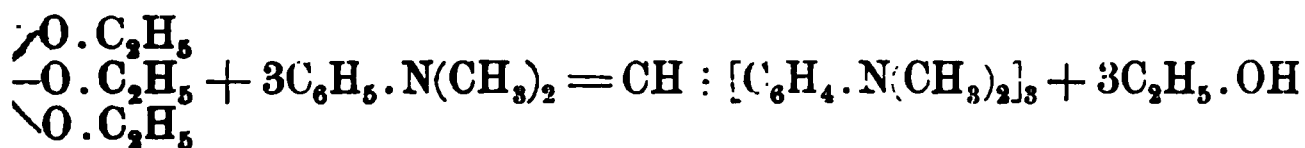
⁴ Ann. 159. 373 — ⁵ Ann. 206. 86 — ⁶ B 19. 2902

FISCHER arbeitet mit ihm z. B. folgender Art: 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. Dimethylanilin werden nach und nach mit trockenem Chlorzink versetzt, dessen Menge zweckmässig ebensoviel beträgt, als das angewandte Dimethylanilin. Die Einwirkung beginnt schon auf dem Wasserbade, und erwärmt man mit sorgfältigem Umrühren einige Stunden auf diesem.

Beendigung der Reaktion wird hierauf im Ölbade auf etwa 4 Stunden auf 120—150° erhitzt. Die Masse wird allmählich dickbreiig und erstarrt beim Erkalten zu einem spröden harten Klumpen, den man in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löst. Die Flüssigkeit versetzt man in einem geräumigen Kolben mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge, worauf die festen Teile sich als dunkles Öl oben abscheiden, während das Chlorzink in Lösung bleibt. Durch einen kräftigen Dampfstrom bläst man alsdann alles nicht verbrauchte Dimethylanilin ab. Das im Rückstand bleibende Phtalein erstarrt auf dem Erkalten. Ausbeute ca. 50% der Theorie:



FISCHER und KÖRNER¹ liessen 1 Teil Orthoameisenäthylester und 3—4 Teile Dimethylanilin unter Anwendung von etwa 2 Teilen nach und nach zugesetztem Chlorzink einige Stunden auf dem Wasserbade aufeinander einwirken. Zur Isolierung des nach der Gleichung

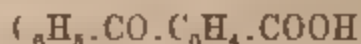


erhaltenen Hexamethylparaleukanilin wird die blaue feste Masse zuerst mittelst Wasserdampf vom überschüssigen Dimethylanilin befreit, dann der Rückstand mit Salzsäure gelöst und nun die Lösung in kalt gehaltenes Ammoniak eingetragen, wobei die Base in fast theoretischer Menge sich in krystallisiertem Zustande abscheidet.

¹ B. 17. 99.

Sollte ein nach diesem Verfahren erhaltenes condensationsprodukt wasserlöslich sein, so extrahiert es mit Äther.

Chlorzink kondensiert auch Säurechloride mit hydriden DOEBNER¹ erhitze z. B. Benzoesäureanhydrid mit Benzoylchlorid in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben. Reaktion trat aber erst nach Zusatz von wenig Chlorzink ein, welche Zugabe einigemal wiederholt wurde. Nach 8 Stunden rief es keine weitere Salzsäurebildung mehr hervor, und der Prozess wurde als beendet angesehen. Es hatte sich, wie erwartet, Benzoylbenzoesäure



gebildet.

LIEBMANN² erwärmte am Rückflusskühler 100 g Phenol in 80 g Isobutylalkohol gelöst mit 240 g Zinkchlorid, worauf unter starker Wasserabspaltung Reaktion eintrat. Nach dem Auftreten weißer Dämpfe, welche eine weitgehende Zersetzung ankündigten, ließ er erkalten und löste die Schmelze in mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Das aufschwimmende Öl reinigte er durch Rektifikation und kam so zum Isobutylphenol $\text{C}_6\text{H}_4<\begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. Aus 100 g Phenol wurden 105 g Isobutylphenol erhalten.

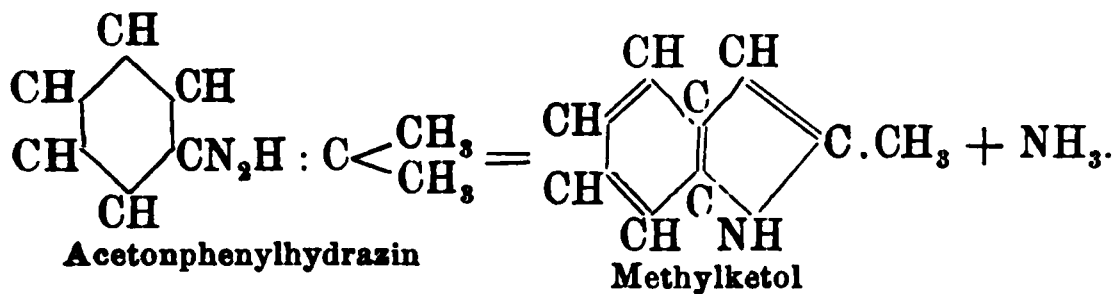
Nach HANTZSCH³ entsteht unter Ammoniakabspaltung ziemlich quantitativ α -Naphthylmethyläther durch Erhitzen von ungefähr 3 Teilen Naphthylamin, ebensoviel Methylalkohol und 4 Teilen Chlorzink im zugeschmolzenen Rohr auf 180—200°.

Die Eigenschaft des Chlorzinks intramolekulare Kondensationen unter Ammoniakabspaltung zu bewirken, wurde von E. FISCHER⁴ zur Synthese von Indolderivaten benutzt. Er fand nämlich, daß die Verbindungen der Hydroxyketone mit den gewöhnlichen Ketonen und Aldehyden auf dem Wege in Indolderivate, also in zweiringige Atomkomplexe übergehen. Die Reaktion verläuft stets so, daß

¹ B. 14. 648 — ² B. 14. 1842. — ³ B. 13. 1347.

⁴ Ann. 236. 116.

Isere Stickstoff der Hydrazingruppe als Ammoniak abgespalten wird und die Reste zum Indolring zusammenfügen:



Mischt man das Acetonphenylhydrazin¹ mit der vier- bis fünffachen Menge festen Chlorzinks und erhitzt in einem auf 170—180° erwärmten Bade, so tritt nach 1 bis 2 Minuten die Reaktion ein und ist in kurzer Zeit beendet; dabei schmilzt die Masse und färbt sich dunkel. Wird sie nach dem Erkalten zur Lösung des Chlorzinks mit Wasser behandelt und mit Wasserdampf destilliert, so geht das Methylketol als fast farbloses, leicht erstarrendes Öl in die Vorlage in einer Ausbeute von mehr als 60% der Theorie über.

Chlorzink ist auch für Kondensationen in der Pyrrolreihe brauchbar, nur sind die Ausbeuten bisher nicht erfreulich.²

Dass der Zusatz von Chlorzink die Acetylierung durch Essigsäureanhydrid sehr erleichtert, ist bereits auf S. 78 erwähnt worden. Hier mag noch hinzugefügt werden, dass, wenn man Glycerin mit dem vierfachen Gewicht Essigsäureanhydrid und einem kleinen Stückchen Chlorzink zusammenbringt, die Einwirkung explosionsartig heftig wird.³ Als ERWIG und KÖNIGS⁴ ein Stückchen Chlorzink in 20—22 ccm Essigsäureanhydrid lösten und der fast kochend heißen Lösung 5 g Dextrose zufügten, erhielten sie die Pentacetylverbindung des Traubenzuckers in einer Ausbeute von etwa 60%. Liessen sie die Lösung bei Wasserbadtemperatur wirken und kochten nach einer halben Stunde eine kurze Zeit, so hatte sich Oktacetyldiglykose gebildet.

¹ D. R. P. 38784. — ² B. 20. 851. — ³ B. 12. 2059.

⁴ B. 22. 1465.

Auch gelöstes Zinkchlorid vermag kondensieren zu wirken, wenn auch im allgemeinen die Ausbeuten der Schmelzmethode bessere zu sein pflegen.

So löste BOURQUIN¹ 3 Gewichtsteile Chlorzink in 2 Gewichtsteilen käuflichem Eisessig in der Waage, gab zur Schmelze 1 Teil Salicylaldehyd, erhitzte 10 Minuten auf 145° und goß in viel Wasser, worauf sich das Kondensationsprodukt abschied

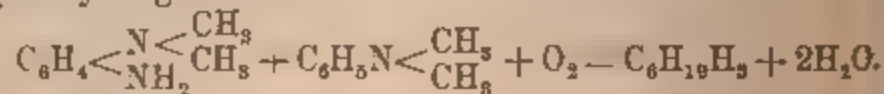


Gießt man nicht gleich in Wasser, sondern gießt den Eisessig durch Destillation zurück, so wird er zinkhaltig und hat kondensierende Eigenschaften, dem reinen Material nicht zukommen.²

FRIEDLÄNDER und WEINBERG³ erwärmten Amidoxysäureester mit einer möglichst konzentrierten Lösung von Chlorzink in Alkohol einige Stunden auf 80—90°, erhielten beim Übertreiben der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf das Äthylkarbostyryl (Äthylchinolin).

Dafs sich die Kondensationsmittel, wie schon angedeutet, nicht etwa untereinander vertreten können, geht genauer aus den Untersuchungen VARENNES⁴ hervor. Er erhielt z. B. durch Einwirkung von Chlorzink auf Acetophenon kein Mesitylen, während nach dem Zusammenbringen von 180 g Aceton mit 300 g Schwefelsäure, die 1 Stunde miteinander erwärmt waren, durch Abblasen mit Wasserdampf 40 g unreines Mesitylen übergetrieben wurde.

BINDSCHEDLER⁵ verband mit der Kondensation zugleich die Oxydation. Er behandelte 1 Mol. Dimethylphenylendiamin mit 1 Mol. Dimethylanilin in wässriger Zinkchlorid haltender Lösung bei etwa 30° mit so viel Kaliumbichromat, dafs 2 Atome Sauerstoff gegeben werden konnten. Nach wenigen Minuten schied sich kupferglänzende, analysenreine Krystalle von „Dimethylphenylengrün“ ab

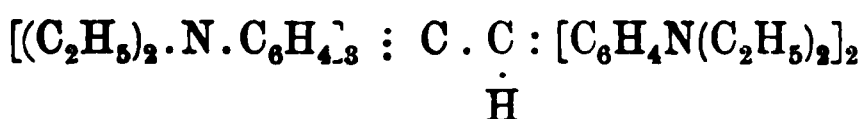


¹ B. 17. 502. — ² B. 21. 762. — ³ B. 15. 2103.

⁴ B. Par. 40. 266 — ⁵ B. 16. 865.

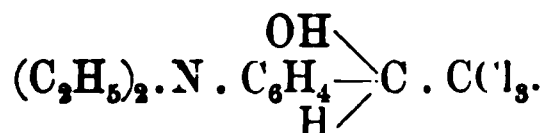
Die angewandte Temperatur kann für die Kondensation mit Chlorzink von großer Wichtigkeit sein. Namentlich wenn Nitrokörper als Ausgangsmaterial dienen, muß man sie niedrig halten. FISCHER und SCHMIDT¹ erhitzen z. B. 1 Teil Orthonitrobenzaldehyd mit dem 3—4fachen Gewicht Dimethylanilin unter allmählicher Zugabe von 1 Teil Chlorzink auf dem Wasserbade und mußten Sorge tragen, daß die Temperatur nicht über 100° stieg, sonst verharzt die Schmelze, indem Oxydation durch die Nitrogruppe des Aldehyds eintritt. Ausbeute fast quantitativ.

BOESSNEK² giebt folgendes an: Läßt man 20 Teile Chloralhydrat, 50 Teile Diäthylanilin und 10 Teile Zinkchlorid bei Wasserbadtemperatur aufeinander wirken, so färbt sich die Masse bald blaugrün und wird nach 5 Stunden zäh. Löst man jetzt in verdünnter Schwefelsäure, so fällt durch Ammoniak im Überschuss ein Körper von der Konstitution

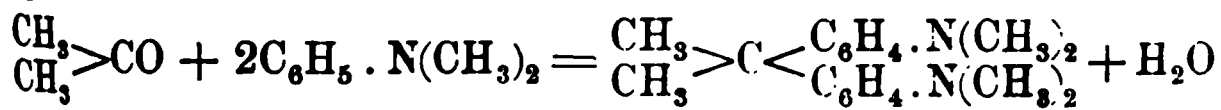


aus.

Löst man aber 20 g Chloralhydrat in 60 g Diäthylanilin und trägt in die Mischung unter Umrühren 10 g Zinkchlorid, nimmt nach zweitägigem Stehen bei 40° die Masse mit Salzsäure auf und löst das auf Ammoniakzugabe ausfallende Zinkoxydhydrat durch überschüssiges Ammoniak wieder auf, so kann man mit Äther Diäthylamidophenyloxytrichloräthan ausschütteln



Mit Chlorzink im Einschlußrohr arbeitete anfangs DOEBNER³ und erhielt, als in einem solchen 1 Mol. Aceton, 2 Mol. Dimethylanilin nebst 1 Mol. Chlorzink einige Stunden auf 150° erhitzt waren, nach der Gleichung



Tetramethyldiamidodiphenyldimethylmethan.

¹ B. 17. 1889. — ² B. 19. 367. — ³ B. 12. 813.

CALM¹ erhielt bei Anwendung von Chlorcalcium, besser eines Gemisches von Chlorcalcium mit Chlorzink ausgezeichnete Resultate. Die Ausbeuten gingen bis 90% der Theorie. Er erhitzte z. B. 1 Mol. Hydrachinon mit 4 Mol. Anilin, 3–4 Mol. Chlorcalcium und 1/2 Mol. Chlorzink auf 200–210° im Einschlußgefäß und erhielt Diphenyl-*p*-Phenylendiamin. Doch kann man jetzt nach anderen Methoden ebenso gute Ausbeuten in offenen Gefäßen erzielen können.

In Gegenwart des säurebindenden **Zinkoxyds** erhielten DOEBNER und STACKMANN² aus Benzotrichlorid und Phenol Benzoylphenol.

Mittels **Zinkstaubs** kondensierte ZINCKE³ Benzoylchlorid und Benzol zum Diphenylmethan $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und SYMONS und ZINCKE⁴ synthetisierten⁵ mit seiner Hilfe die Diphenylelessigsäure. Man löst zu dem Zweck etwa 20 g Phenylbromessigsäure in 40 g Benzol — bei mehr Material wird die Reaktion zu heftig — und trägt unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange in kleinen Mengen Zinkstaub ein, als Wasserstoffentwicklung herrührend von der Einwirkung des Bromwasserstoffes auf das Metall — stattfindet. Dann erhitzt man noch einige Stunden unter Rückfluß



Als PAAL⁶ auf eine Mischung von 18 g Acetylchlorid (das Vierfache der Theorie) und 10 g Benzophenon, welche in trockenem Ather gelöst waren, Zinkstaub wirken ließ, trat freiwilliges Sieden ein, und es bildete sich quantitativ β -Benzpinakolin, während bei Verwendung von nur 4 g Acetylchlorid quantitativ α -Benzpinakolin entsteht.

BAEYER⁷ fand für Darstellung der Phtaleine **Zinntetrachlorid** am geeignetsten. Erhitzt man Phosphorsäureanhydrid und Phenol mit Zinnchlorid während 5 Stunden auf 120°, so erhält man eine braunrote Schmelze. Diese wird mit etwas Wasser auf dem Wasserbade

¹ B. 16 2786. — ² B. 9. 1919. — ³ Ann. 159. 374.

⁴ Ann. 171 123. — ⁵ B. 23. R. 13. — ⁶ B. 17. 911.

⁷ Ann. 202 68.

wärmt und der Rückstand in kohlensaurem Natrium löst. Die vom Zinnniederschlag abfiltrierte Lösung wird durch Salzsäure gefällt, und erhält man so das Phthalin in beinahe reinem Zustande.

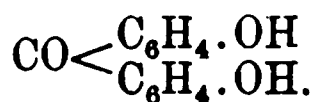
GRAEBE¹ kondensierte in derselben Art 15 g Diphenylacetonsäure, 20 g Phenol mit 25 g Zinnchlorid. Die Ausbeute an Kondensationsprodukt betrug 20—22 g.

FABINYI² fügte das Chlorid tropfenweise zu einer kalt gehaltenen Mischung von geschmolzenem Phenol und Paraldehyd, bis nach halbstündigem Stehen noch Dämpfe von Zinnchlorid am Produkt bemerkbar waren. Nachdem er es mit Wasser gut gewaschen, kam er durch Destillation im luftverdünnten Raum zum Diphenoläthan



STEINER³ empfiehlt die Verdünnung des Zinntetrachlorids mit Chloroform.

MICHAEL⁴ erhitzte mit 40 g Zinntetrachlorid je 50 g Phenol und Salicylsäure (Zinnchlorid giebt weniger gute Ausbeuten) 14 Stunden auf 115—120° und dann noch einige Zeit auf 125°. Die Schmelze wurde durch Wasserdampf vom Phenol befreit und mit einem grossen Überschuß von Natriumkarbonatlösung gekocht. Aus dem Filtrat fällt Kohlensäure Salicylphenol



Leitet man Körper irgend welcher Art durch glühende Röhren, so treten, wie zu erwarten, Umsetzungen aller Art ein (siehe S. 39). Vielfach bestehen dieselben in Kondensationserscheinungen, und namentlich Kohlenwasserstoffe pflegen unter Austritt von H₂ sich gern zu kondensieren. So liefern Benzol und Äthylen⁵ Styrol



¹ Ann. 247. 286. — ² B. 11. 283. — ³ B. 11. 286.

⁴ B. 16. 2298. — ⁵ Z. Ch. 1866. 709.

Nitrieren.

Man nitriert mit Salpetersäure, rauchender Salpetersäure, einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure oder salpetersaurem Harnstoff und Schwefelsäure, einem Gemisch von Salpetersäure und Eisessig, sowie mit Silbernitrit und Kaliumnitrit.

Daran schliessen sich noch einige seltener angewendete Methoden, die ebenfalls besprochen werden sollen.

Während die meisten Körper der aromatischen Reihe sich durch Salpetersäure etc. direkt nitrieren lassen, ist dies bei den Körpern der aliphatischen Reihe (*ἄλειφαρ* das Fett) nicht möglich, indem auf sie Salpetersäure nicht in diesem Sinne sondern oxydierend wirkt.

Für die Körper der aromatischen Reihe möge folgendes allgemein gültige erwähnt werden: Man nitriert möglichst in der Kälte, weil die Salpetersäure in der Wärme mehr oxydierend wirkt und dann namentlich Seitenketten in die Karboxylgruppe überzuführen Neigung hat. Je mehr Seitenketten, um so leichter scheint jedoch die Nitrierung vor sich zu gehen. Auch sulfonierte Körper lassen sich oft überraschend glatt nitrieren. Mehr als 4 Nitrogruppen in einen Ring einzuführen, ist bisher nicht gelungen.

Andererseits wirkt die Nitrogruppe auf benachbarte Halogene so ein, daß sie ihre Umsetzungsfähigkeit bedeutend erhöht. So liefern *o*- und *p*-Chlornitrobenzol beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Nitroanilin (die Metaverbindung zeigt dies Verhalten nicht), und 2 oder 3 Nitrogruppen neben dem Halogen wirken in dieser Beziehung noch günstiger.

Nitrokörper der aliphatischen Reihe werden fast nur durch Umsetzung von Halogenderivaten mit Silbernitrit dargestellt.

gekürzte Tabelle des spezifischen Gewichtes
der Salpetersäure bei 16,5° nach URE.¹

	Säure- hydrat	Spez. Gew.	Säure- hydrat	Spez. Gew.	Säure- hydrat
0	93.0	1.394	64.1	1.196	31.6
8	92.0	1.383	62.3	1.183	29.7
4	90.2	1.368	59.6	1.171	27.9
8	88.3	1.358	57.6	1.159	26.0
2	86.4	1.348	55.9	1.146	24.1
6	84.6	1.338	53.9	1.134	22.3
0	82.7	1.322	51.1	1.123	20.4
4	80.9	1.311	49.2	1.111	18.5
8	78.0	1.300	47.1	1.099	16.7
6	76.2	1.289	45.5	1.088	14.8
9	74.4	1.276	43.7	1.076	13.1
1	72.6	1.258	40.9	1.059	10.2
3	70.7	1.246	39.1	1.048	8.4
5	68.8	1.234	37.2	1.037	6.5
6	66.9	1.221	35.3	1.027	4.7
		1.208	33.5		

¹ Die Verdünnung einer konzentrierten Säure mit Hülfe einer Tabelle bewirkt man, da die Mengen der konzentrierten verdünnten Säure umgekehrt proportional ihrem Gehalte sind, in der Art: Man dividiert den Prozentgehalt der konzentrierten Säure durch den Prozentgehalt der verlangten verdünnten Säure und erhält so einen Quotienten, der die Menge der verdünnten Säure anzeigt, die aus einem Teil konzentrierter entstehen wird. Man habe eine Säure von 1.476 spez. Gew., also von 84.6% an H₂O auf ein spez. Gew. 1.208 oder 33.5% zu bringen; alsdann rechnet man $\frac{84.6}{33.5} = 2.52$. Folglich hat man zu 100 Teilen der konzentrierten Säure 152 Wasser zuzusetzen.

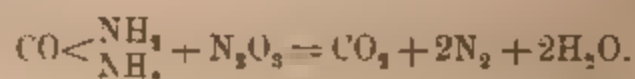
Soll dagegen ein bestimmtes Gewicht verdünnter Säure aus konzentrierter bereitet werden, sind z. B. 500 g Säure vom spez.

1.208 aus einer Säure von 1.476 spez. Gew. darzustellen, so rechnet man das Verhältnis $\frac{500 \cdot 33.5}{84.6} = 198$, und man hat 198 g der kon-

zentrierten Säure mit 302 ccm Wasser zu vermischen.

Hinsichtlich der Zuverlässigkeit der Aräometer vergleiche 1876. 9. 107 u. 11. 16.

Will man Salpetersäure von salpetriger befreien, erhitzt man sie (etwa vom spez. Gew. 1.40) mit Harnstoff auf jeden Liter bis zum Aufkochen und einige Sekunden einen starken Luftstrom durch die Flüssigkeit.



Dieses Verhalten des Harnstoffes gegenüber der salpetrigen Säure hat MILLON¹ aufgeklärt.

Mit Salpetersäure nitriert man so, daß man den nitrierenden Körper, falls er flüssig, als solchen, fest, in Pulverform oder in wenig Wasser oder Äther resp. Äther oder Eisessig gelöst, mit starker oder schwacher Salpetersäure übergießt. Erweist er sich der Wirkung schwer zugänglich, trägt man ihn auch seinein in die Salpetersäure ein, die, wenn nötig, erwärmt. Ja manche Körper lassen sich nur durch reines Salpetersäurehydrat nitrieren.

In dieser Art können fast alle aromatischen Körper mit Ausnahme der Amine behandelt werden. Die ortho-Gruppe tritt nämlich, bevor ein Nitrieren statthaben kann, bereits mit der Salpetersäure in Wirkung, so daß nicht ortho-Amine nicht entstehen können.

Diese unerwünschte Nebenwirkung tritt nicht auf, wenn man die Amine in Gegenwart eines sehr geringen Überschusses von Schwefelsäure nitriert, oder, was häufiger benutzt wird, sobald in der NH_2 -Gruppe oder die beiden Wasserstoffatome durch Reste verdrängt sind. Die Nitrierung in schwefelsaurer Lösung ist hauptsächlich Metaverbindungen zu liefern, während ortho-acetylierten oder benzoyleierten Produkten eher ortho- und Paraverbindungen erhältlich sind.

Nach NÖLTING und COLLIN² sollte man beim Nitrieren von Aminen in Gegenwart von viel Schwefelsäure sogar ausschließlich Metaderivate erhalten. Spätere Erfahrungen lehrten jedoch, daß sich bei diesem Verfahren wohl

¹ *Ann. Ch. Ph.* 3 6. 37. ² *B.* 17. 561

l von der Metaverbindung, aber nicht immer diese ausschliesslich bildet.

HÜBNER¹ löste Anilinsulfat in viel kalter englischer Schwefelsäure und brachte tropfenweise bei starker Abkühlung die berechnete Menge rauchender, ebenfalls mit Schwefelsäure sehr stark verdünnter Salpetersäure hinzu. Unter Abkühlung wurde sodann mit Wasser versetzt, mit Soda neutralisiert und von den ausgeschiedenen Nitroanilinen die Ortho- und Metaverbindung mit Wasserdampf übergetrieben, während die Paraverbindung sich auf diesem Wege bekanntlich nicht verflüchtigen läßt.

Wird Paratoluidin in 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure nitriert, so erhält man 2 Nitrotoluidine, eines vom Schmelzpunkt 114°, das andere vom Schmelzpunkt 78°; erhöht man aber die Menge der Schwefelsäure auf das 5–20fache und mehr, so entsteht nur das letztere vom Schmelzpunkt 78°.

Man löst dazu 100 g Paratoluidin² in 2000 g Schwefelsäure von 66° B., kühlt diese Lösung, welche sich in einem dickwandigen Filtrierstutzen befindet, in einer Mischung von Eis und Kochsalz bis unter 0° ab, und läßt nun langsam aus dem Scheidetrichter unter stetigem Umrühren eine Lösung von 75 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.48) in 300 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) einfließen. Die Temperatur darf dabei höchstens einige Grade über 0° steigen, und je niedriger sie gehalten wird, um so reiner fällt das Produkt aus. Nach dem Einfließen aller Säure läßt man einige Zeit stehen und gießt dann langsam in 5–6 l mit Eis gekühltes Wasser, wobei das Gemisch sich nicht über 25° erwärmen soll. Nach der Filtration von einigen Verunreinigungen verdünnt man auf 15–20 l und sättigt nun die Flüssigkeit mit trockener Soda, indem man Sorge trägt, die Temperatur wiederum so niedrig wie möglich zu halten. Natronlauge statt Soda veranlaßt eine zu bedeutende Wärmeentwicklung. Den entstandenen Niederschlag bringt man auf ein Tuchfilter und preßt ihn ab.

¹ B. 10. 1706. — ² B. 17. 263.

Aus 100 g Toluidin werden so wenigstens 100 g einm. aus Alkohol umkrystallisiertes Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 78° erhalten, in welchem die Nitrogruppe in der Metastellung zur Amidogruppe steht.

Gut ist es, wie NOLTING und STOECKLIN¹ später angegeben haben, der Lösung der Basen in Schwefelsäure etwas Harnstoff zur Zerstörung von etwa sich bildender salpetriger Säure zuzusetzen. Es verbessert die Ausbeute und die Produkte sind reiner.

GROLL² rührt 200 g Dimethylanilin in 4000 g Schwefelsäure von 66° B (spez. Gew. 1,84.) — spart man bei dieser Methode an ihr, so pflegt viel Material zu verharzen — welche in einer Kältemischung steht, ein und läßt in dieser Lösung ein vorher abgekühltes Gemisch von 193 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,37) und 600 g obiger Schwefelsäure tropfenweise einfließen, so daß die Temperatur nicht über + 5° steigt. Nachdem die Mischung dann 4 bis 5 Stunden gestanden, wird sie in 10 l Eiswasser gegossen. Paranitrodimethylanilin scheidet sich ab, dessen Menge auf Zugabe von Krystallsoda noch wächst, bis plötzlich die Farbe der Lösung in Rot umschlägt. Jetzt wird filtriert, und auf weiteren Sodazusatz fällt nun zusammen mit Natriumsulfat ein roter Körper aus, der durch Alkohol von diesem getrennt wird. Dieser ist Metanitrodimethylanilin, von welchem 160—170 g erhalten werden. In derselben Art kann man auch Amidosäuren³ nitrieren.

Zum Paranitroanilin kamen NOLTING und COLLINS⁴ als sie 1 kg Acetanilid in 4 kg Schwefelsäure von 66° B lösten, und in diese Lösung ein Gemisch von 590 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,478), die mit 1200 g Schwefelsäure verdünnt war, einlaufen ließen. Während der ganzen Operation stand das Gefäß in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz. Wegen der Schwerlöslichkeit des Acetanilids in der kalten Schwefelsäure war es vorher in möglichst wenig heißem Eisessig gelöst und das erkaltete Magma alsdann in sie eingetragen worden. Durch Eingießen in Wasser, nachdem das Nitrierungsgemisch einige

¹ B. 24. 566. — ² B. 19. 198. — ³ B. 22. 292. — ⁴ B. 17. 262.

nit gestanden, fiel das Nitroacetanilid in einer Ausbeute von 95 % aus. Durch Verseifen mit Salzsäure lieferte es schließlich Paranitroanilin. In den Mutterlaugen findet sich ein wenig Orthonitroanilin.

HÜBNER¹ erhielt durch Nitrierung von Benzanilid in folgender Art größere Mengen von diesem letzteren: (siehe auch Seite 329) In 100 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45 bei 14° rührte er nach und nach 10 g pulverisiertes Benzanilid ein und goß das Gemisch sofort in das 12—14fache Volumen kalten Wassers. Es fiel ein Gemisch von Benzortho- und Benzparanitranilid (Benzmeta- bildet sich kaum) aus, welches durch Kochen mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Natronlauge in die Nitroaniline und benzoesaures Salz zerlegt und durch Destillation im Dampfstrom getrennt wurde.

MERTENS² kam vom Dimethylanilin $C_6H_5N < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ zu einem Dinitrodimeylanilin, nachdem er 10 Teile seines Ausgangsmaterials mit 110 Teilen Salpetersäure und 110 Teilen Wasser etwa 6 Stunden sich selbst überlassen hatte.

Auch Körper mit so leicht oxydierbaren Wasserstoffatomen, wie sie im Hydrochinon vorhanden sind, lassen sich mit Salpetersäure als solche nicht nitrieren. NIETZKI³ führte das Hydrochinon deshalb vorher ins Diacetylhydrochinon über, das in die 5—6fache Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1.5 eingetragen wurde. Dabei wurde erart gekühlt, daß die Temperatur + 10° nicht überstieg. Nachdem das Ganze dann noch einige Stunden in einer Eiskältemischung gestanden hatte, wurde mit Eiswasser das Dinitrodiacetylhydrochinon ausgefällt. Die Acetylgruppen werden schon durch kalte Kalilauge wieder abgespalten.

Auch abgesehen von dem Verhalten der Amidogruppen ist der Ersatz von Wasserstoffatomen, die nicht direkt am Kohlenstoff haften, vor der Nitrierung aromatischer Körper manchmal geradezu eine Notwendigkeit. So wird freie Gallussäure (Trioxibenzoessäure) bekanntlich

¹ Ann. 208. 292. — ² B. 10. 995. — ³ Ann. 215. 142.

durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert, dagegen w
 ihr Triäthylester ziemlich glatt nitriert und liefert da
 nach SCHIFFER¹ — allerdings unter Abspaltung von CO₂
 den Mononitropyrogallotriäthylester $C_6H_2 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagup \\ (O \ C_2H_5)_3 \end{smallmatrix}$

Mit der nötigen Vorsicht kann man auch Aldehy
 ohne daß sie zugleich in die dazugehörige Säure ü
 gehen, nitrieren. So erhält man Mononitrometaor
 benzaldehyd, wenn man Salpetersäure bei niederer Tem
 peratur während einer nicht zu langen Zeit auf d
 Oxybenzaldehyd² einwirken läßt.

Und wird *p*-Chlorbenzaldehyd in 6 Teilen konzentrier
 Schwefelsäure gelöst und bei einer 25° nicht übersteigend
 Temperatur mit 78°iger Salpetersäure behandelt,
 wird er nach ERDMANN³ quantitativ und ausschließl
 in *p*-Chlormetanitrobenzaldehyd umgewandelt, dess
 Chloratom nun neben der Nitrogruppe sehr beweglich i

ERDMANNs späteren Angaben⁴ zufolge ist es ab
 besser, das in dieser Art erhaltene Reaktionsgemisch v
 dem Eingießen in Wasser eine Viertelstunde auf 80—9
 zu erwärmen.

Sehr empfindliche Körper müssen bei noch niedriger
 als den erwähnten Temperaturen nitriert werden. So s
 wenige Nitroderivate der der Pyrrolreihe angehörig
 Verbindungen bekannt, weil diese nicht der Einwirkun
 der Salpetersäure widerstehen. CLAMICIAN und SILBE
 verfahren deshalb so, daß sie ein kleines Quantum v
ps-Acetylpyrrol, welches bei gewöhnlicher Temperat
 von Salpetersäure völlig zerstört wird, in Mengen v
 4—5 g in Kölbchen, die rauchende Salpetersäure er
 hielten, welche durch eine Kältemischung auf — 1
 abgekühlt waren, eintrugen und die erhaltene Losun
 alsdann in Eiswasser gossen. Allerdings bilden sich tro
 dieser Vorsichtsmaßregeln gleich 4 verschiedene Nitr
 verbindungen, wie sie später gefunden haben.

¹ B. 25. 722. — ² B. 22. 2348, siehe auch 9. 1463 und 13. 32

³ D. R. P. 60077 ⁴ D. R. P. 62180. ⁵ B. 18. 413.

SCHMIDT¹ verfuhr zur Nitrierung von Phenanthren folgendermaßen: Nachdem er selbst bei einer Abkühlung auf -10° beim Arbeiten mit Salpetersäure von 1.5 spez. Gew. fast nur nicht-krystallisierende Harze erhalten hatte, und die Anwendung von Salpetersäure von 1.35 spez. Gew. bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls sehr schlechte Ausbeuten ergab, mischte er 1 Teil Phenanthren mit $1\frac{1}{2}$ Teilen groben, vorher mit Salpetersäure gewaschenen Sandes, und übergoss das Gemisch darauf mit 8 Teilen Salpetersäure von 1.35 spez. Gew., worauf es gut verrieben wurde. Der Zusatz von Sand ist erforderlich, um eine innigere Berührung des Phenanthrens mit der Säure zu ermöglichen, da bald nach beginnender Einwirkung der Kohlenwasserstoff zu einer zähen klebrigen Masse zerfließt, die von ihr nur schwer durchdrungen wird. Die Mischung wurde bei einer Temperatur von etwa $+10^{\circ}$ 3—4 Tage sich selbst überlassen, dann ausgewaschen und der Rückstand aus 90%igem Alkohol umkrystallisiert. Etwa 49 % des angewandten Phenanthrens waren auf diesem Wege in einen Mononitrokörper übergeführt.

MARTIUS² gab an, daß Binitronaphtol von kalter Salpetersäure ohne Zersetzung gelöst werde, beim fortgesetzten Kochen mit Salpetersäure aber unter Bildung von Phtalsäure und Oxalsäure zerfalle, und es war nicht zu erreichen, den Körper in eine Trinitroverbindung die Naphtopikrinsäure überzuführen.

ECKSTRAND³ kam aber zu dieser Verbindung (siehe auch weiterhin), als er Dinitronaphtol in einem Kolben mit dem vierfachen Gewicht einer Mischung aus gleichen Teilen rauchender und gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure übergoss und das Gefäß im Wasserbade unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden lang auf $40-50^{\circ}$, doch nicht höher erwärmte. Ohne daß klare Lösung eingetreten wäre, wurde schließlich in viel Wasser gegossen. Der entstehende Niederschlag bestand aus Trinitronaphtol nebst noch unverändertem Ausgangs-

¹ B. 12. 1154. — ² Z. Ch. 1868. 82. — ³ B. 11. 162.

material, die durch Krystallisation getrennt wurde. Ausbeute etwa 20% der theoretischen.

MEYER und STADLER¹ kamen zum Mono- und Dinitrothiophen so, daß sie das zu nitrierende Thiophen mittels eines Luftstromes durch rote rauchende Salpetersäure leiteten.

Über den Einfluß der Zeit und Wärme auf den Verlauf von Nitrierungen mögen Angaben von WEHR² mitgeteilt sein: 2 g Paratolylessigsäure waren von 10 g rauchender Salpetersäure auch nach 12 stündigem Stehen noch nicht angegriffen. Als das Gemisch dann auf dem Wasserbade abgedampft wurde, waren eine Mono- und Dinitrosäure entstanden. Als weitere 2 g in 10 g Eisessig gelöst und mit 10 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) auf dem Wasserbade erwärmt wurden, bildete sich *m-m*-Dinitro-*p*-tolylessigsäure. 2 g mit 10 g rauchender Salpetersäure übergossen (spez. Gew. 1.52), ergaben nach dreiwöchentlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Mononitrotolylessigsäure. Das gleiche Quantum lieferte mit einer Mischung von 5 g rauchender Säure (1.52) und 10 g reiner Schwefelsäure Dinitroparatolylessigsäure. Als schließlich zur Anschließung jeder Oxydationswirkung 5 g rauchende Salpetersäure und 10 g reines Schwefelsäurehydrat auf -10° abgekühlt und 3 g Säure mit der Vorsicht eingetragen wurden, daß die Temperatur nicht höher als $+10^{\circ}$ stieg, wurde ebenfalls *m-m*-Dinitro-*p*-tolylessigsäure erhalten.

BAUER³ macht über den Einfluß verschiedener Arten des Nitrierens die Angaben, daß, wenn man eine Lösung von Butyltoluol in Eisessig rauchende Salpetersäure langsam hinzufügt, man ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl erhält, welches sich als Mononitrobutyltoluol erweist. Wenn man den Kohlenwasserstoff aber in rauchende Salpetersäure unter starkem Abkühlen eintröpfelt und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, erhält man ein Gemisch von Mono-, Di- und Trinitroderivaten. Zum Trinitrobutyltoluol, dem künstlichen

¹ B 17. 2648. — ² Dissert. Freiburg 1891. — ³ B 24. 2835.

Moschus, kommt man aber, wenn man den Kohlenwasserstoff langsam in der Kälte in das fünffache Gewicht eines Gemenges von 1 Teil Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) und 2 Teilen rauchender Schwefelsäure von 15% Anhydridgehalt einträgt, und die Mischung sodann 8—9 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es fällt hernach beim Eingießen in Wasser ein noch nicht ganz reines krystallinisches Trinitroderivat aus, welches, um zu einem analysenreinen Präparat zu kommen, am besten nochmals in der gleichen Weise nitriert wird.

NIETZKI und RÖSEL¹ kamen zum Tetraamidotoluol so, daß sie das Diacetylderivat des *m*-Toluylendiamins gemischt mit 20% Harnstoffnitrat in die sechsfache Menge mit Schwefelsäure destillierter Salpetersäure allmählich eintrugen und dabei die Reaktionstemperatur stets zwischen +5° und 10° hielten. Sie bekamen auf die Art außer ein wenig Mononitroverbindung Dinitrodiamidotoluol, das dann durch Reduktion den Tetraamidokörper lieferte.

Manche Nitrierungen lassen sich nur durch ganz reines Salpetersäurehydrat erzielen, wie es die Arbeiten von NIETZKI und HAGENBACH darthun.² Es gelang ihnen nämlich z. B. selbst bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure, sowie rauchender Salpetersäure von 1.52 spez. Gew. nur die Mononitroverbindung des Diacetylmetaphenyldiamins zu erhalten, und erst, als sie reines Salpetersäurehydrat anwandten, gelangten sie zu einem Dinitrodiacetylphenyldiamin. Dies Hydrat erhält man am leichtesten durch Destillation rauchender Salpetersäure mit der doppelten Schwefelsäuremenge, und sein spezifisches Gewicht wurde von ihnen zu 1.533 bei 15° gefunden.

Eine wirklich völlig wasserfreie, nach der Formel HNO_3 zusammengesetzte Salpetersäure kann aber nach L. MEYER³ nur so gewonnen werden, daß die stärkste durch Destillation mit Schwefelsäure darstellbare Säure mit Salpetersäureanhydrid versetzt und der Überschufs an diesem titrimetrisch bestimmt wird, worauf noch so viel

¹ B. 23. 3216. — ² B. 20. 333. — ³ B. 22. 23.

einer etwas wasserhaltigen Säure zugegeben wird, zufolge der Analyse notwendig ist.

Das Anhydrid wird nach MEYER durch Destillation einer nahezu wasserfreien Salpetersäure mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen, die sich ohne merkliche Erwärmung miteinander mischen.¹

Die nitrierende Wirkung des Salpetersäureanhydrids selbst ist zwar viel heftiger als die der stärksten Säure, geht aber nicht weiter als diese.

Die allgemeine Annahme, daß verdünnte Salpetersäure auf aromatische Verbindungen meist als oxydierendes Agens wirkte, läßt sich nach den Versuchen von NORD und ALLEN² nicht aufrecht erhalten. FRITZSCHE³ hat schon im Jahre 1859 gefunden, daß man reichlich Nitrophenol erhält, wenn man 2 Teile Phenol in 100 Teile heißen Wassers löst und der Auflösung 3 Teile rauche Salpetersäure zusetzt. Diese Beobachtung war aber ganz vereinzelt geblieben. Die genannten Autoren haben die Einwirkung einer Salpetersäure von 1.029 spez. G. (etwa 4%) in dieser Hinsicht geprüft und 1 g Metacetanilid in 100 ccm von ihr aufgelöst und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach zweistündigem Kochen schied sich beim Erkalten Dinitromethylanilin aus; selbst mit einer halb so starken Salpetersäure erhielten sie nicht diese Verbindung, aber weniger leicht. Äthylacetanilid verhielt sich ebenso. Phenylacetanilid (Acetdiphenylamin) ging in Trinitrodiphenylamin über. Das Kochen von Phenylbenzanilid mußte tagelang fortgesetzt werden; neben dem erhaltenen Trinitrodiphenylamin blieb noch viel Ausgangsmaterial unverändert. Es ist wahrscheinlich, daß die Einführung der Nitrogruppen um so leichter statt findet, je leichter sich die Säuregruppe aus Aniliden entfernen läßt.

LELLMANN und DONNER⁴ fanden bei der Prüfung des Verhaltens des Phenacyltoluidins gegen Salpetersäure, daß die 22%ige wässerige Säure bereits

¹ *J. pr. Ch.* 114. 342 ² *B.* 18. 1995 ³ *Ann.* 110. 7
⁴ *B.* 23. 169.

ande ist, die Base in eine Mononitroverbindung $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{NHCH}_2\text{CO.C}_6\text{H}_5$ umzuwandeln, während eine 65%ige Säure zu einer Dinitroverbindung führt.

Da sich die tertiären Alkohole der Fettreihe in manchen Beziehungen mit den Phenolen vergleichen lassen, erscheint die Möglichkeit einer Nitrierung derselben a priori nicht ausgeschlossen. Beide Körperklassen enthalten die Gruppe COH, welche nur mit anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung gedacht werden kann. Sollte eine Oxydation stattfinden, so muß Zerstörung des Moleküls erfolgen, ein Umstand, welcher der Ausführung der Nitrierung nur günstig sein kann. Von diesen Betrachtungen geleitet, ließ LIEBEN durch HAITINGER¹ die Einwirkung von Salpetersäure auf den tertiären Butylalkohol das Trimethylkarbinol $\text{CH}_3\text{>C<CH}_3\text{OH}$ untersuchen.

Nachdem er den Alkohol zu der kalt gehaltenen Salpetersäure hatte allmählich zufließen lassen (diese Methode erwies sich als die beste), kam er schließlich zu einer Flüssigkeit, die er mit entwässertem salpetersauren Kalk trocknete, und welche sich als Nitrobutylen erwies; die Ausbeute betrug 8—10% des angewandten Alkohols. An einer anderen Stelle² beschreibt er, wie man denselben Körper auch erhalten kann, wenn man Isobutylengas in langsamem Strome durch einen Absorptionsturm leitet, in welchen von oben Salpetersäure in solcher Menge tröpfelt, daß das abfließende Produkt grün gefärbt ist. Nitroäthylen ist aber auf diesem Wege kaum gewinnbar.

Hat man aromatische Säuren zu nitrieren, so kann man statt von ihnen von ihren Salzen ausgehen.

Die Nitrierung in einer ätherischen Lösung hat BENEDICT³ ausgeführt. Er löste 10 g Brenzkatechin in 500 ccm Äther und versetzte die Lösung mit 4 ccm

¹ Ann. 193. 368. — ² M. Ch. 2. 286. — ³ M. Ch. 3. 386.

rauchender Salpetersäure. Nach 24 stündigem S. enthielt der Äther Mononitrobenzkatechin. Es wurde in derselben Weise behandelt und lieferte quantitativ Nitro Eugenol. Die Verarbeitung der L. fand so statt: Aus der rotbraunen Flüssigkeit w. nach 24 Stunden die Hauptmasse der nicht in Re. getretenen Salpetersäure durch tropfenweisen Zusatz alkoholischem Kali ausgefällt, dann wurde das Fl. vom Kaliumnitrat abgesogen und neuerdings so mit alkoholischer Kalilauge versetzt, als noch ein Niederschlag von Nitro Eugenolalkalium entstand, w. in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wurde.

Die des Zusammenhanges halber bereits erw. Nitrierung in **essigsaurer Lösung** scheint für Zwecke deshalb recht verwendbar, weil man bei ihr berechneten Mengen Salpetersäure auskommen. COSAK¹ z. B. löste 10 g Paraacettoluid in 45 g Eisessig, versetzte die Lösung mit der berechneten Menge Salpetersäure (37 g von 1.47 spez. Gew.). Hierbei ist Bildung von Dinitroprodukten an und für sich fast geschlossen, da nie Salpetersäure im Überschuss vorhan. und andererseits ihre Einwirkung durch die Gegenw. des Eisessigs geschwächt ist.

STÄDEL und KOLB² mischten 140 g *m*-Kresol mit 140 g Eisessig, kühlten auf -5° ab und ließen langsam eine auf -15° abgekühlte Mischung von 200 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) mit 400 g Eisessig einfließen. Während der $1\frac{1}{2}$ Stunden, die dieses dauerte, stieg die Temperatur nicht über -1° . Alsdann wurde die braune Masse auf 1 kg Eis gegossen und noch mit 1.5 kg Wasser vermischt. 12 Stunden später w. die Krystalle auf dem Filter gesammelt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Auch dessen Rückstand w. mit Äther extrahiert. Die Krystalle mit Wasserdampf destilliert, und so w. 39 + 12 g flüchtiges und 47 + 18 g nicht-flüchtiges Nitro-*m*-Kresol erhalten.

¹ B. 13 1088 ² Ann. 259. 210.

Viel häufiger als ein Gemisch von Eisessig und Salpetersäure wird das ebenfalls schon erwähnte Gemisch von Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure angewendet. Die sogenannte „**Nitrosäure**“, ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.846 mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.385—1.440, die zuerst von SCHÖNBEIN¹ 1846 zur Gewinnung von Schießbaumwolle durch Nitrieren von Baumwolle verwendet worden ist, ist nach FRIEDLÄNDER² in der Technik überall an Stelle der früher angewandten kostspieligen und unbequem zu verarbeitenden rauchenden Salpetersäure getreten, und gestattet infolge der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure ein Arbeiten mit nahezu der theoretischen Menge Salpetersäure bei völliger Ausnutzung derselben.

Man arbeitet mit dem Gemisch, wie mit der Salpetersäure selbst. Benzol, Toluol, Xylol werden mit ihm in der Kälte nitriert, Naphtalin bei 40—50°. Dinitrobenzol etc. erhält man durch Einwirkung von Nitrosäure in der Wärme auf die entsprechende Mononitroverbindung.

Nach ARMSTRONG und ROSSITER³ wirkt die Schwefelsäure nicht allein in dem Sinne, daß sie die Konzentration der Salpetersäure auf ihrer Höhe erhält, sondern sie giebt es von ihnen geltend gemachten theoretischen Gründen der Umsetzung eine bestimmte Richtung.

In den Laboratorien benutzt man natürlich auch andere Mischungsverhältnisse, als sie in der Technik üblich sind. So übergießt SCHULTZ⁴ 3 Teile Diphenyl in einem Kolben mit 6 Teilen konzentrierter Salpetersäure von 45 spez. Gew. und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure. Zur Beendigung der sich teilweise schon in der Kälte vollziehenden Reaktion wurde noch kurze Zeit gekocht, worauf beim Erkalten das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrte. Nach diesem Verfahren erhält man das Dinitrodiphenyl leicht und frei von seinen Isomeren, wenn man

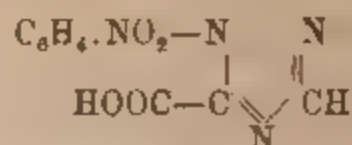
¹ *Pogg. Ann.* 70. 320. und *Phil. Mag.* 3. 31. 7.

² *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation* 3.

³ *B.* 24. *B.* 721. — ⁴ *Ann.* 174. 221.

die an der Pumpe gut abgesogenen und gewaschenen Krystalle einige Male mit Alkohol auskocht.

BLADIN¹ kochte 10 g Phenyltriazolkarbonsäure mit 100 g rauchender Salpetersäure und 50 g konzentrierter Schwefelsäure 8–10 Minuten, worauf nach dem Eingießen in Schneewasser 11,5 g Nitrophenyltriazolkarbonsäure erhalten wurden.



Der Zusatz rauchender Schwefelsäure ist bei der Darstellung des künstlichen Moschus (Seite 335) bereits erwähnt.

Der Einfluß der Temperatur ist auf den Verlauf dieser Reaktion und auf die Ausbeute natürlich von bedeutendem Einfluß.

KLINGER und ZUURDEEG² nitrierten Azoxybenzol so, daß sie 20 g desselben mit einer Mischung von 200 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,50) und 100 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1,80) übergossen. Gießt man diese Mischung gleich in Wasser, so erhält man ein stark harziges Produkt. Kühlten sie sie aber während des Nitrierens stark ab, so hatte sich nach 24 Stunden die größte Menge des entstandenen Trinitroazoxybenzols frei von harzigen Verunreinigungen abgeschieden. Aus 60 g Azoxybenzol erhielten sie nach Kühlung auf -20° 55 g, nach Kühlung auf -10° 35 g Rohprodukt, während, als sie 65 g Azoxybenzol bei $+10^\circ$ verarbeiteten, selbst nach längerer Zeit aus dem Gemische sich nichts ausschied.

Das schon einmal erwähnte Trinitronaphtol (Seite 338) erhielten DIEHL und MERZ³ mit Hilfe des Säuregemisches in folgender Art: Sie zerrührten fein gepulvertes Dinitronaphtol in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure. Die Mischung wurde gut gekühlt und nun rauchende Schwefelsäure gelöste Salpetersäure zufließen gelassen. Nach längerem Stehen wird die Flüssigkeit in Eiswasser gegossen. Der herausfallende Niederschlag ist der Haupt-

¹ B. 25. 742. — ² Ann. 255. 319. — ³ B. 11. 1661.

sache nach Trinitronaphtol. Durch Variieren der Menge der angewandten Säuren suchten sie die Bedingungen für die beste Ausbeute festzustellen. Schliesslich erhielten sie aus 100 g Dinitronaphtol 25 ccm Salpetersäure und 1500 g konzentrierter Schwefelsäure nach 10tägigem Stehen 83,9% der theoretischen Ausbeute. Die Reaktionsmasse stand während der 10 Tage in kaltem Wasser und wurde täglich umgerührt, um so die Mischung homogen zu halten, was von wesentlichem Belang zu sein schien.

In betreff der Quantität an Ortsisomeren, welche man bei Nitrierung aromatischer Verbindungen erhält, kann aber die Verwendung der Salpetersäure und der Nitrosäure sehr verschiedene Resultate geben. So liefert nach NÖLTING¹ Toluol mit Salpetersäure allein vorwiegend Para- (etwa 66%), mit Salpeterschwefelsäure jedoch hauptsächlich (auch etwa 60—66%) Orthonitrotoluol. Die Temperatur beim Nitrieren und die Konzentration der Säuren beeinflussen jedenfalls auch hier die Mengenverhältnisse der Isomeren.²

Viele schwer nitrierbare Körper werden auch so nitriert, daß man sie mit Schwefelsäure übergießt und dann Salpeter zugiebt oder in umgekehrter Reihenfolge verfährt. Namentlich in älteren Zeiten war diese Methode sehr beliebt. So nitrierte GERLAND⁴ Benzoësäure, indem er sie mit dem doppelten Gewicht Salpeter in einer Reibschale mengte und ein diesem gleiches Gewicht englischer Schwefelsäure zusetzte. Die Ausbeute soll eine gute sein. Und in neuerer Zeit ist das Verfahren wieder recht in Aufnahme gekommen.

¹ B. 18. 2672.

² *Anmerkung.* Dies Verhalten ist oft von größter Wichtigkeit in technischer Beziehung. So scheiterte die technisch wohl ausführbare BAEYERSche Synthese des Indigo daran, daß bei der Nitrierung³ sich neben dem für diesen Prozeß gebrauchten Orthonitrozimmtsäureester gleichzeitig so viel von der ziemlich werthlosen Paraverbindung bildete, daß das Verfahren dadurch in ökonomischer Beziehung undurchführbar wurde.

³ CARO. B. 25. R. 987. — ⁴ Ann. 91. 187.

Zum *o*-Nitro-*m*-chlorbenzaldehyd — die Darstellung der Paraverbindung nach ERDMANN haben wir bereits kennen gelernt — kommt man nach EICHENGRÜN und ERHORN¹ so, daß man in eine gut gekühlte Lösung von 11 g Salpeter in 200 g Schwefelsäure mittelst eines kapillaren Hebers tropfenweise 15 g *m*-Chlorbenzaldehyd unter fortwährendem Rühren einfließen läßt. Am besten hält man die Temperatur des Nitrierungsgemisches unter 0°. Einige Stunden nach beendeter Reaktion gießt man auf Eis, wodurch der gebildete *o*-Nitro-*m*-chlorbenzaldehyd krystallinisch ausgeschieden wird.

TÄLBER² trägt 28,2 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) reines Benzidinsulfat unter Umrühren in 300 g Schwefelsäure ein. Durch Anwärmen unterstützt er die völlige Lösung und kühlt dann wieder auf 10–20° ab, bei welcher Temperatur sich Benzidinsulfat noch nicht wieder ausscheidet. Nun giebt er langsam 20,2 g ($\frac{2}{10}$ Mol.) Kalisalpeter zu, rührt noch einige Stunden und gießt die Reaktionsmasse in die dreifache Menge Wasser. Es fällt ein wenig eines gelbbraunen Niederschlages, von dem man abfiltriert. Soda schlägt dann aus Filtrat das rohe *m*-Dinitrobenzidin nieder.

Löst man Oxyazobenzolsulfosäure³ in Schwefelsäure von 66° B., trägt in die Lösung unter gutem Rühren bei 10–20° Kalisalpeter ein, setzt das Rühren noch 2 Stunden fort und gießt alsdann in Wasser, so scheidet sich in quantitativer Ausbeute die Nitrooxyazobenzolsulfosäure aus.

SEITZ⁴ kam zu einer Dinitroverbindung des β -Naphthochinaldins, als er das trockene salpetersaure Salz der Base in englische Schwefelsäure eintrug.

Sind die Körper sehr schwer nitrierbar, so verfährt man auch so, daß man sie mit der Schwefelsäure etwa auf 100° erwärmt und alsdann die berechnete Menge Salpeter zugiebt.

Über die Gewinnung der Nitrokörper aus den stark sauren Lösungen, in welchen sie entstehen, wäre folgen-

¹ Ann. 262. 136. — ² B. 23. 795. — ³ D. R.-P. 61571

⁴ B. 22. 257

es zu sagen. Erwähnt ist bereits worden, daß sich manche von ihnen direkt krystallisiert abscheiden, die meisten aber durch Eingießen der sauren Lösung in Wasser gewonnen werden, in welchem sie unlöslich zu sein pflegen. Treten diese beiden Fälle nicht ein, so werden sich die Nitroverbindungen aus ihrer wässerigen Lösung mit Äther ausschütteln lassen. Zur Vermeidung dieser Arbeit, oder falls das Ausschütteln nicht angänglich, kann man die Salpetersäure vorsichtig auf dem Wasserbade abdampfen, indem man von Zeit zu Zeit Alkohol zugesetzt, um Konzentrierung der Säure zu vermeiden. Oder man neutralisiert die Säure mit Natriumkarbonat, bevor man zum Abdampfen schreitet, und extrahiert den getrockneten Rückstand mit Alkohol, Äther etc.

SUIDA und PLOHN¹ hatten Äthylphenol durch Eingießenlassen in rauchende Salpetersäure nitriert und verdünnten darauf mit Wasser. Der größte Teil des Nitroäthylphenols fiel aus; den in Wasser gelösten Rest gewannen sie so, daß sie die Lösung nach Neutralisation mit Ammoniak mit Bleizuckerlösung fällten. Der erhaltene Niederschlag war sehr explosiv und wurde deshalb in feuchtem Zustande durch Säurezusatz wieder zerlegt.

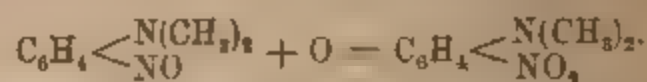
eltener zur Nitrierung verwendete Methoden.

Allgemein verwendbar ist die Methode den zu nitrierenden Körper in Eisessig zu lösen und in die Lösung die beim Erhitzen von Bleinitrat entstehenden Dämpfe einzuleiten.

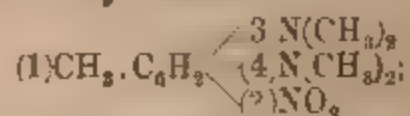
Oxydation von Nitrosokörpern muß ebenfalls Nitroprodukt liefern. So behandelte SCHRAUBE² Nitrosodimethylanilin mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium und mit einer solchen von Kaliumpermanganat. Auf beide Arten kam er zum Nitrodimethylanilin, welches er aus den Lösungen mit Äther extrahierte. Da das Nitrodimethylanilin sich nur schwer mit Äther ausschütteln läßt, empfiehlt WURSTER,³ der die Methode mit Kaliumpermanganat wiederholte, die Masse auf dem Wasserbade

¹ *M. Ch.* 1. 182. — ² *B.* 8. 620. — ³ *B.* 12. 529.

zur Trockene zu bringen und hernach mit Benzol zuziehen.



Auch Natriumnitrit vermag in saurer Lösung nitrierend zu wirken. So liefs NIEMENTOWSKY¹ zu Lösung von Tetramethyldiamidotoluol in Eisessig Natriumnitritlösung fließen, solange noch eine Trübung entsteht. Die durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigte Abscheidung erwies sich statt des erwarteten Nitros als Mononitrotetramethyldiamidotoluol.



es hatte also einfache Nitrierung stattgefunden.

DENINGER² nitrierte ebenfalls mit Erfolg Amine und phenolartige Körper durch nascierende salpetrige Säure. Die Amine gehen hierbei natürlich durch ihre Diazverbindungen hindurch gleich weiter in Phenole über.

Die Ausbeuten, welche sehr gute sein können, hängen durchaus von den Versuchsbedingungen ab. Für Amine verfährt man am besten folgender Art: 10 g Amin, 20 ccm englische Schwefelsäure und 80 ccm Wasser werden zusammengebracht und unter 15° abgekühlt. Dann löst man ca. 300 g käufliches Natriumnitrit in 100 ccm Wasser gelöst so zu, daß das erste Drittel unter Abkühlung, der Rest aber ziemlich rasch und, ohne zu kühlen, zufließt. Die Lösung wird in einem großen Gefäße in ein kochendes Wasserbad gestellt und sofort kochende, mäßig verdünnte Schwefelsäure (50 ccm Säure und 50 ccm Wasser) schnell, als es die heftige Einwirkung gestattet, zugegeben. Sobald die Reaktion vorüber, destilliert man mit Wasserbädern die entstandene Orthoverbindung ab. Bei Anilinen umkrystallisieren aus Wasser oder Salzsäure gewinnbringend, aus dem Rückstand die Paraverbindung. Ausbeute an Ortho- und 3,3 g Paranitrophenol.

Arbeitet man mit Körpern, deren Parastelle besetzt ist, z. B. Parabenzidin oder Paratolidin, so wird

¹ B. 20, 1890. — ² J. pr. Ch. 148 298.

Ausbeute fast die theoretische. So lieferten 50 g Tolidin
a. 70 g Dinitrodikresol.

Suspendiert man Salicylsäure in Wasser und giebt
so viel Natriumnitrit zu, daß auf 1 Mol. der ersteren
1 Mol. Nitrit kommen, so löst sich nach und nach
die Salicylsäure. Setzt man dann so lange konzentrierte
Schwefelsäure zu, bis sich die Flüssigkeit auf 60° er-
wärmt hat, und erhitzt weiter auf dem Wasserbade, bis
keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, so scheidet sich
beim Erkalten ein Gemenge von Salicylsäure und asym-
metrischer Nitrosalicylsäure ab; die Ausbeute an letzterer
beträgt 80%. Noch bessere Ausbeute erzielt man beim
Arbeiten in eisessigsaurer Lösung; aus 10 g Salicylsäure
werden so 11 g Nitrosäure erhalten.

Später teilte im Anschluß hieran DENINGER¹ mit,
daß, während man bekanntlich durch Salpetersäure aus
der Salicylsäure fast nur die asymmetrische Nitrosäure
vom Schmelzpunkt 228° erhält und die isomere Säure
vom Schmelzpunkt 144° sich nur in geringer Menge
bildet, man nach seinem Verfahren die eine oder die
andere dieser beiden Verbindungen, und dazu in weit
größerer Ausbeute als bisher, erhalten könne. Auch aus
der Paraoxybenzoesäure bekommt man nach seiner Art
des Arbeitens die entsprechende Nitrosäure (COOH.NO₂.
H—1.3.4.) in einer Ausbeute von 90% der Theorie.
Zur Gewinnung der *as-m*-Nitrosalicylsäure (COOH.OH.
NO₂.—1.2.5.) verrührt man 100 g Salicylsäure mit
30 g Natriumnitrit und 150 ccm Wasser und giebt hierzu
langsam 1.2 l Schwefelsäure (spez. Gew. 1.52), welche
nicht über 15° warm sein darf. Nach ca. 4 Stunden
wird auf 50° erwärmt und dann noch einige Zeit
stehen gelassen, bis keine nitrosen Dämpfe mehr ent-
weichen, worauf man auf dem Wasserbade erhitzt. Die
beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle sammelt man
auf dem Filter, krystallisiert sie zweimal aus Wasser um,
und erhält so 85 g der Nitrosäure.

¹ J. pr. Ch. 150. 550.

Wenn man 100 g Salicylsäure mit 170 g Natriumnitrit und 150 ccm Wasser mischt und hierzu rasch 1 l Schwefelsäure (spez. Gew. 1.52) von 60° giebt, muß man wegen der überaus heftigen Reaktion ein großes Gefäß nehmen, welches die ganze Zeit auf einem kochenden Wasserbad stehen soll. Ist die Masse inzwischen nicht rot geworden, so setzt man noch ca. 100 ccm englische Schwefelsäure zu. Filtriert man nach dem Erkalten das Ausgeschiedene ab, löst es in Wasser und kocht längere Zeit mit Tierkohle, wobei zugleich das entstandene Nitrophenol fortgeht, so erhält man nach nochmaligen Krystallisieren aus Wasser 70 bis 80 g der *o-m*-Nitrosalicylsäure (Schmelzpunkt 144).

GOLDSCHMIDT¹ nitrierte Pyren in der Hoffnung Isomere der bekannten Nitroprodukte zu erhalten, so daß er den in Äther gelösten reinen Kohlenwasserstoff über eine mäßig konzentrierte Lösung von Kaliumnitrat schichtete und aus einem Tropftrichter langsam sehr verdünnte Schwefelsäure einfließen ließ. Er erhielt aber nur bereits bekanntes Dinitropyren neben wenig Nebenverbindung.

GRIESS wies im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Diazokörper nach, daß sie beim Erwärmen mit Salpetersäure in zweifach nitrierte Phenole übergehen. Daraus erklärt sich, daß, wenn man Amide mit überschüssiger Salpetersäure kocht, man Dinitrophenole erhält. Zuerst hat BALLO² diese Reaktion aufgefunden und bemerkt, daß sich Naphtylamin mit Salpetersäure von selbst erhitzt und das Endprodukt der Einwirkung Binitronaphtol ist. Er stellte jener Zeit die merkwürdige Gleichung auf

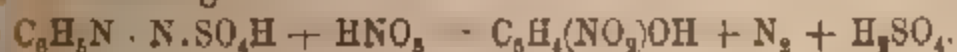


Die Ausbente des Verfahrens ist speziell bei diesen Körpern eine so vorzügliche, daß er noch heute nach dieser Reaktion technisch dargestellt werden soll.

¹ M. Ch. 2. 580 — ² Z. Ch. 1870. 51.

³ B. 18. 1338.

HÖLTING und WILD¹ versuchten dann, ob bei Anwendung von nur 1 Mol. Salpetersäure auf den Diazosulfat sich Monitrophenole bilden würden. Der Erfolg bestätigte ihre Erwartungen. Sie führten das Anilin folgender Art in Monitrophenol über. Nachdem 10 g desselben in 150–200 g konzentrierter Schwefelsäure und 2 l Wasser gelöst waren, wurden zu der mit gekühlten Lösung 69 g Natriumnitrit gegeben. Einige Zeit später wurden 119 g Salpetersäure von 1,35 spez. Gew. (= 63 g HNO₃) hinzulaufen gelassen, und hierauf das Ganze am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der Stickstoffentwicklung erhitzt. Nach Umdrehung des Kühlers destillierten sie alsdann das Ortho-nitrophenol mit den Wasserdämpfen ab; im Rückstand bleibt das Paranitrophenol, welches durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten wird. Von beiden Isomeren erhält man etwa die gleichen Mengen vorzüglicher Ausbeute. Die Umsetzung erfolgt nach folgender Gleichung



Paratoluidin gab ebenfalls gute, Orthotoluidin mäßige und Naphtylamin geringe Ausbeute.

FITTICA¹ nitrierte, um zur vierten (!) Nitrobenzoesäure zu kommen, seine Benzoesäure so, daß er 1 Mol. derselben in wasser- und alkoholfreiem Äther löste und mit 1 Mol. Äthylnitrat vermischte Lösung in konzentrierte, nicht rauchende Schwefelsäure eintröpfeln ließ. Es bildete sich auch viel Nitrobenzoesäureester. u. w. Auf dieselbe Art nitrierte er Benzaldehyd.

SANDMEYER² hat es nach seiner Methode sogar ermöglicht Amidogruppen aromatischer Verbindungen in Nitrogruppen überzuführen: 9 g Anilin, 50 g Wasser und 10 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) wurden gemischt und allmählich unter Kühlung 15 g Natriumnitrit, gelöst in 100 cc Wasser, zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wurde vorsichtigsam zu einer in einem Kolben befindlichen Kupferpulvermischung gegossen; das Ganze blieb 1 Stunde

¹ J. pr. Ch. 125. 189. — ² B. 20. 1494.

stehen, weil die Stickstoffentwicklung so lange andauert. Durch Destillation wurden schliesslich 5 g Nitrobenzol gewonnen.

Die zu derartigen Umsetzungen nötige Kupferlösung gewinnt er so: 50 g krystallisierter Kupfervitriol (2 Mol) und 15 g gewöhnlicher Traubenzucker werden in 100 cc Wasser durch Erhitzen gelöst und zu der siedenden, eben vom Feuer genommenen Flüssigkeit eine erkaltete Lösung von 20 g Natron in 60 g Wasser auf einmal zugesetzt. Sobald unter Umschütteln alles Kupfer in Kupferoxyd verwandelt ist, wird rasch abgekühlt, und die Mischung zur Abstumpfung des unverbrauchten Natrons bis zur neutralen oder schwach sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt.

Schliesslich soll noch bemerkt werden, dass IHRFELD¹ gefunden hat, dass bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzolsulfonamidoessigsäure



keine Nitro-, sondern eine Nitrosoverbindung



entsteht.

Nitrokörper der Fettreihe.

Zu Nitrokörpern der Fettreihe kann man, wie schon erwähnt, nur durch doppelte Umsetzung mit salpetrigsaurem Silber, an dessen Stelle nach KOLBE² für manche Zwecke auch salpetrigsaures Kalium verwandt werden kann, kommen.

Die Methode rührt von V. MEYER³ her. Die wenigen vorher erhaltenen aliphatischen Nitrokörper finden sich auf den ersten Seiten seiner Arbeit zusammengestellt.

Die Darstellung des Silbernitrits erfolgt nach ihm zweckmässig so: konzentrierte Lösungen von Silbernitrat (2400 g) und Kaliumnitrit (1500 g) werden lauwarm miteinander gemischt und erkalten gelassen. Der Niederschlag von Silbernitrit ist dann leicht und schnell

¹ B 22 R. 692. — ² J pr. Ch 113. 427. — ³ Ann. 171. 16

erleichterlich. Die Darstellung des Nitroäthans führt er folgender Weise aus:

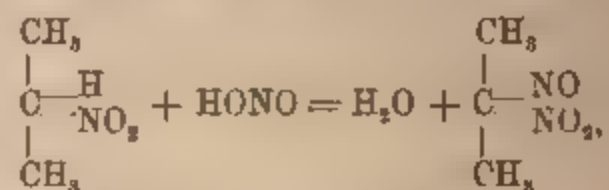
2090 g so dargestelltes Silbernitrit wurden in einen geräumigen Rundkolben gebracht, der mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen war. Vermittelst der einen Durchbohrung ist er mit einem großen und weiten aufsteigenden gerichteten Kühler verbunden; durch die andere geht ein Scheidetrichter, welcher zur Aufnahme des Jodäthyls dient. Silber und Jod können bei diesen Versuchen leicht durch billigere Materialien ersetzt werden. Bei Anwendung von Bleinitrit gelang die Reaktion nicht. Bromäthyl, Chloressigester, Äthylbromid wirken auch beim Kochen nicht auf Silbernitrit ein.

Es wurden nun 1700 g Jodäthyl allmählich zum Silbernitrit fließen gelassen, und zwar ganz ohne den Kolben zu bewegen, was für die allmähliche Durchdringung des Nitrits sehr zweckmässig ist. Das Jodäthyl wurde ohne äussere Kühlung in solchen Intervallen zugelassen, dass die Flüssigkeit fortdauernd lebhaft kochte, aber doch nicht zu rasch, um ein Übersteigen zu vermeiden. Schliesslich wird noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Bei dieser Art des Verfahrens bleibt die stetige Bildung von kompakten Klumpen Silbernitrit aus, und ist ein Vermischen des Nitrits mit Sand, welches die Wiedergewinnung des Silbers so ausserordentlich erschwert (da der Sand beim Schmelzen des Jodsilbers mit Jodäthyl ein Übersäumen durch Kohlensäureentwicklung nicht unvermeidlich macht), alsdann ganz überflüssig. Durch fraktionierte Destillation wurde das Nitroäthan erhalten. Man erhält fast bei allen Versuchen 50% der theoretischen Menge Nitroäthan, und es scheint, dass bei der Reaktion nahezu gleiche Mengen von Äthylnitrit und Nitroäthan entstehen. Während mit Äthyljodid sich so die Umsetzung vollzog, versagte sie beim Äthyljodid, Äthyljodid und ähnlichen Verbindungen. Es resultierten stickstoffhaltige Öle, die nicht zu reinigen möglich schienen. 10 Jahre später fand dann MEYER, dass solche Öle auf Zusatz von Natriumäthylat (das damals nicht versucht wurde) die Natriumverbindung des Nitrokohlenwasser-

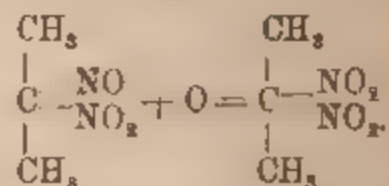
stoffes sofort in reinem Zustande liefern, und führte die experimentelle weitere Untersuchung zusammen mit ASKANIANSKY¹ aus. Jodallyl ward mit dem zwei- bis dreifachen Volum Äther verdünnt und dann mit Silbernitrit umgesetzt. Die fast farblose Lösung des Reaktionsproduktes wurde abfiltriert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach 6 Stunden hatte sich nochmals ein wenig Silber Salz abgeschieden. Dem Filtrat von diesem wurde das doppelte Volumen absoluten Alkohols zugefügt und die Lösung nun mit absolut alkoholischem Natriumäthylat gefällt. Nachdem der Niederschlag auf Thonplatten getrocknet ist, kommt man von ihm zum Nitropropylen z. B. indem man ihn in Wasser löst, dieses mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und nunmehr ausäthert.

Die Darstellung von zweifach nitrierten Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe ist nur auf Umwegen möglich.

MEYER und LOCHER erhielten beispielsweise durch Einwirkung von salpetriger Säure auf sekundäres Nitropropan das Propyl-Pseudonitrol



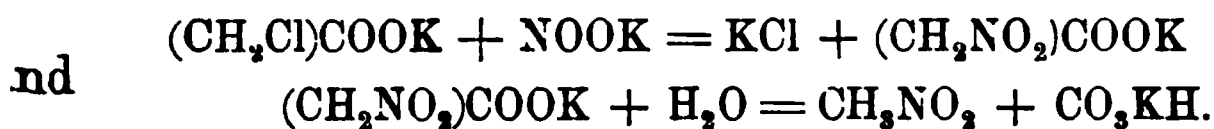
und dieses geht bei der Oxydation mit Chromsäure (siehe auch weiterhin) in Dinitropropan über²



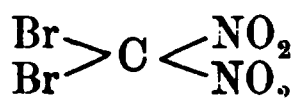
FORCRAND³ hat aus bromessigsäurem Äthyl und Silbernitrit nitroessigsäures Äthyl gewonnen; die Flüssigkeit ist nach ihm so zersetzlich, daß er sie nicht in reinem Zustande zu erhalten vermochte.

¹ B. 25 1701 ² B. 7. 1617. — ³ Cr. 88 974.

PREIBISCH¹ hat auf Veranlassung KOLBES salpetriges Kalium auf monochloressigsäures Kalium wirken lassen. 3 Teile des ersteren wurden auf 1 Teil des letzteren verwandt. Die Konzentration der Lösungen scheint ohne Einwirkung auf die Ausbeute zu sein. Des starken Schäumens halber nimmt man aber besser verdünnte Lösungen. Bei Anwendung von 100 g Monochloressigsäure bekommt man etwa die Hälfte, bei Verarbeitung größerer Mengen nur etwa ein Drittel der theoretischen Ausbeute an „Nitrokarbol“. Die sehr unbeständige Nitroessigsäure geht nämlich sofort in, wie wir heute sagen, Nitromethan über, indem sich folgende Umsetzungsreaktionen vollziehen



BEWAD² kam auf sehr umständlichem Wege zu tertiären Nitrokohlenwasserstoffen der Fettreihe, und VILLIERS³ hat durch Erwärmen von Äthylenbromid mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure das freie Tetranitroäthylenbromid erhalten, dessen Isolierung aber recht beschwerlich ist, und auf dem merkwürdigen Wege der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Tribromanilin kam LOSANITSCH⁴ zu einem Spaltungsprodukte, welches sich als Dibromdinitromethan



wies.

Oxydation.

Als Oxydationsmittel haben etwa folgende Substanzen Anwendung gefunden:

Arsensäure, Azobenzol.

Barymsuperoxyd, Bleioxyd, Bleisuperoxyd, Braunstein, Brom.

¹ *J. pr. Ch.* 116. 316. — ² *B.* 24. 973. — ³ *Cr.* 94. 1122.

⁴ *B.* 15. 472 u. 16. 2731.

Chlor, Chloranil, Chlorjod, Chlorkalk, Chlorsäure

Chromsäure, Chromylchlorid.

Eisenchlorid, Eisenoxydhydrat.

Hydroxylamin.

Kaliumbichromat, Kaliumchlorat, **Kaliumferri-**

cyanid, Kaliumhydroxyd (schmelzendes), Kalium-

jodat, Kaliummanganat, **Kaliumpermanganat**

Kupferacetat, Kupferlösung (alkalische), Kupferoxyd

Kupfersulfat.

Luft.

Mangansuperoxyd.

Natriumbichromat, Natriumnitrit, Natronkalk, Nitro-

benzol.

Ozon.

Platinchlorid, platinierter Asbest, Platinschwarz

Quecksilberacetat, Quecksilberchlorid, Quecksilbernitrat

Quecksilberoxyd.

Salpetrige Säure, Salpetersäure, Sauerstoff, Schwefel-

säure, Silberacetat, Silbernitrat, Silberoxyd.

Wasserstoffsuperoxyd, Wasser (Anlagerung von)

Zinkpermanganat, Zinnchlorid.

sowie Oxydation durch Umlagerung.

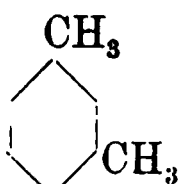
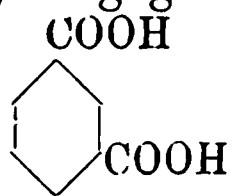
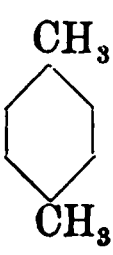
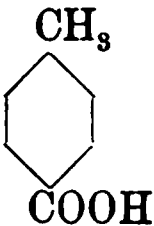
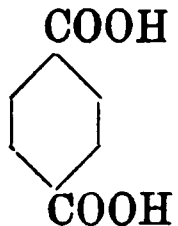
Die große Zahl der praktisch versuchten Oxydationsmittel beweist, wie verschieden sich die organischen Körper gegenüber oxydierenden Agentien verhalten, und läßt es leicht verständlich erscheinen, daß häufig, je nach der Wahl der Mittel, ganz verschiedene Oxydationsprodukte erhalten werden. LIEBEN¹ hat wohl zuerst darüber einige Versuche anstellen lassen. So ließ er durch REICHARDT die Wirkung verschiedener Mittel auf lösliche Stärke untersuchen. Kaliumpermanganat in neutraler, alkalischer, saurer Lösung, ferner Chromsäure wirken zwar energisch ein, geben jedoch nur unerquickliche braune Produkte. Keinen besseren Erfolg gab die Verwendung von Chlor und Kupferlösung. Dagegen konnte durch Erwärmen der Stärkelösung mit Brom und nachheriger Behandlung mit Silberoxyd Dextronsäure

¹ B. 8. 1020

erhalten werden, und verdünnte Salpetersäure lieferte in der Wärme Kohlensäure und Oxalsäure; rauchende Säure gab eine Mononitrostärke.

Anilin liefert mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure neben Ammoniak nur wenig Chinon, welches letztere mit dem Chromsäuregemisch quantitativ aus ihm zu erhalten ist. Kaliumpermanganat oxydiert es in alkalischer Lösung zu Azobenzol, Ammoniak und Oxalsäure, in saurer Lösung zu Anilinschwarz und letzteres geht bei energischer Oxydation in Chinon über, in neutraler Lösung entsteht außer Azobenzol Nitrobenzol. Durch Behandlung mit Chlorkalk bei Siedetemperatur geht es ebenfalls in Nitrobenzol über. Wasserstoffsuperoxyd oxydiert es in Anwesenheit von schwachen Säuren zu Ammoniak und Dianilidobenzochinonanilid, in Gegenwart starker Säuren entsteht wahrscheinlich ein Indulinkörper.

SCHMIEDEBERG und HARNACK¹ teilen mit, daß ihre Versuche Cholin mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure zu oxydieren, negativ ausfielen, während es ihnen bei Anwendung von konzentrierter Salpetersäure leicht gelang es in Muskaria überzuführen.

Auch ist seit langem bekannt, daß Metaxylool  von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, dagegen vom Chromsäuregemisch zu Isophthalsäure  oxydiert wird, während Paraxylool  von ersterem Reagens in Paratoluylsäure  und durch letzteres in Terephthalsäure  umgewandelt wird, und

¹ A. Pth. 6. 101.

Methylgruppen, welche sich in der Orthostellung zu Halogenatomen am Benzolkern befinden, sollen allgemein von sauren Oxydationsmitteln¹ nur sehr schwer und langsam angegriffen werden.

Der Besprechung der einzelnen Mittel sei noch folgendes vorangeschickt:

Ist die anfangs durch die Oxydation entstehende Substanz durch Weiteroxydation leicht zerstörbar, so überschichtet man die wässrige Lösung mit einem passend gewählten Ausschüttelungsmittel, und entzieht nach jedemmaligem Zusatz des Oxydationsmittels den entstandenen Körper durch Ausschütteln der weiteren Einwirkung. In solchen Fällen kann die Zugabe von Eis, um die Temperatur niedrig zu erhalten, von grossem Nutzen sein.

Ist der oxydierte Körper mit Wasserdampf flüchtig, so wird man diesen während der Zugabe des Oxydationsmittels durch die Flüssigkeit leiten.

In manchen Fällen ist der geistvolle Ersatz einer Oxydation durch eine andere an ihrer Stelle benutzte Umsetzung selbst der besten Methode ihrer Ausführung vorzuziehen (siehe S. 359).

Die **Arsensäure** wird, zumal man meist mit anderen Mitteln zu denselben Resultaten kommen kann, ihrer Giftigkeit halber nur selten benutzt. Will man sich ihrer bedienen, so geschieht es etwa in der Art, wie sie ehemals zur Fuchsindarstellung Verwendung fand. Man mengte ein Gemisch von Anilin und Toluidin² mit etwa 1½ Teilen sirupdicker Arsensäurelösung vom spez. Gew. 2.06 und erhitzte das weisse Gemenge der entstandenen Arseniate langsam auf 180—190°.

Azobenzol³ ist für die Gewinnung von Parafuchsin brauchbar, welches man erhält, wenn man Anhydroformaldehydanilin mit der 5fachen Menge Anilin und der 10fachen Menge salzsauren Anilins etwa 3 Stunden mit ihm als Oxydationsmittel auf 170—200° erhitzt. Nach-

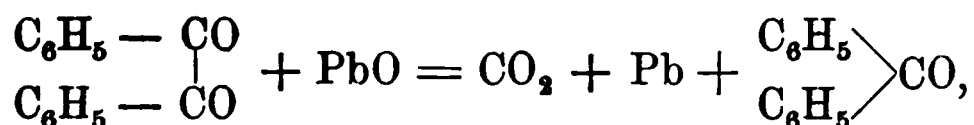
¹ B. 24. 3778. — ² FRIEDLÄNDER. *Farbenfabrikation* 31.

³ D. R. P. 61146.

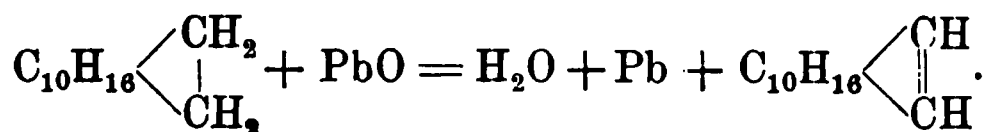
lem das überschüssige Anilin mit Wasserdampf übergetrieben, wird die Schmelze mit verdünnter Säure behandelt und aus der erhaltenen Lösung das Parafuchsin ausgesalzen.

Das **Baryumsuperoxyd** ist von LIPPMANN¹ zur Darstellung organischer Hyperoxyde benutzt worden. 24 g trockenes Baryumhyperoxydhydrat wurden allmählich in Benzoylchlorid eingetragen und das Ganze 2 Stunden stehen gelassen. Darauf wurde die Masse zur Lösung des Chlorbaryums mit Wasser verrührt, dann mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat die Benzoesäure entfernt und der Rückstand dreimal mit viel kochendem Äther extrahiert, bis das ungelöste beim Erhitzen auf dem Platinblech ruhig abbrannte. Er gewann so 53 bis 5% der theoretischen Ausbeute an Benzoylhyperoxyd.

Mit **Bleioxyd** oxydiert man so, daß man die zu oxydierende Substanz mit dem Oxyd mischt und aus einer Retorte destilliert, oder sie über das erhitzte Oxyd leitet. Als WITTENBERG und MEYER² z. B. Benzildampf über erhitztes Bleioxyd leiteten, erhielten sie so Benzophenon



und BEHR und VAN DORP³ bekamen auf dem gleichen Wege aus Acenaphten Acenaphtylen



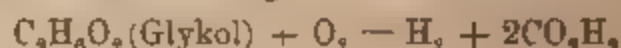
Die oxydierende Eigenschaft des **Bleisuperoxydes**⁴ wird meist so zur Geltung gebracht, daß man Lösungen des zu oxydierenden Körpers in der Kälte mit ihm zusammenbringt oder mit ihm kocht. Es ist eines der

¹ *M. Ch.* 5. 561. — ² *B.* 16. 502. — ³ *B.* 6. 753.

⁴ Bleisuperoxyd erhält man nach FEHRMANN (*B.* 15. 1882) am reinsten durch Versetzen einer konzentrierten warmen Chlorbleilösung (50—60°) mit Chlorkalklösung, von der man so lange zugiebt, bis sie in einer filtrierten Probe keine braune Färbung mehr erzeugt. Nach dem Filtrieren wäscht man unter Luftabschluß gut aus. Trocken bildet es ein fast schwarzes Pulver, doch läßt es sich am besten im feuchten Zustande aufbewahren.

brauchbarsten Mittel zur Überführung von Leukokörpern in ihre Oxydationsstufe. So werden z. B. nach einem Patent¹ 100 Teile einer Leukosulfosäure in 10 Teilen Wasser und 31 Teilen Natronlauge von 40° gelöst. Andererseits werden 120 Teile Bleioxyd von 34% Gehalt an PbO_2 mit 1500 Teilen Wasser fein verrührt und hierzu unter gutem Umrühren zu der unter 20° abgekühlte Lösung der Leukosulfosäure sodann eine 20° kalte Auflösung von 45 Teilen Schwefelsäure von 66° B. in 300 Teilen Wasser schnell hinzugegeben. Nach kurzer Zeit fortgesetztem Rühren wird das Oxydationsprodukt mit einer Auflösung von 30 Teilen Soda in 200 Teilen Wasser neutralisiert. Vom Niederschlag wird abfiltriert und aus dem Filtrat Farbstoff mit festem Kochsalz ausgefällt.

Sehr merkwürdig ist die Beobachtung von GLADSTONE² und MORAWSKY,³ daß es, wenn es auf stark verdünnte alkalische Lösungen von Alkohol, Glykol, Rohrzucker wirkt, nach der Gleichung



Veranlassung zur reichlichen Bildung von Wasserstoff und Ameisensäure giebt.

Braunstein wird zu Oxydationen seltener als künstliche Mangansuperoxyd und dessen Hydrat verwendet. E. und O. FISCHER⁴ oxydierten damit die Leukobase Malachitgrün, indem sie die verdünnte, schwach schwefelsaure Lösung derselben mit fein verteiltem Braunstein (oder Manganoxyd) in der Kälte behandelten.

SCHMIDT und WILHELM⁵ versetzten eine siedende Lösung von 5 g Hydrastin in 75 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure allmählich mit 7.5 g fein gepulvertem Braunstein, erhielten so lange im Sieden als Gasentwicklung bemerkbar war, und filtrierten hierauf. Nach dem Erkalten erstarrte das Ganze zu einem Brei von Krystallen, der sich als Opiansäure erwies, während in der Mutterlauge sich das Hydrastinin fand.

¹ D. R.-P. 50782. — ² M. Ch. 10 578 — ³ B. 12. 796.
⁴ Ar. 1888. 347.

DONATH¹ fand, daß Alkohol, welcher in Dampfform über auf 150—360° erhitzten Braunstein geleitet wird, roßenteils in Aceton übergeht.

Zu sehr auffälligen Resultaten kam CARIUS² mit diesem Mittel. Als er nämlich Kolben mit einem völlig erkalteten Gemisch von 600 g reiner Schwefelsäure und 120 ccm Wasser, 100 g Benzol und 100 g fein gepulvertem Braunstein beschickte und diese schüttelte, bis sich eine Emulsion bildete — wobei er durch Einstellen in Wasser dafür sorgte, daß die Temperatur nicht über 20° stieg —, hatten sich nach einigen Tagen namentlich folgende Oxydationsprodukte gebildet: Ameisensäure, Benzoesäure und Phtalsäure. Eine sichere Erklärung dieses Vorganges ist bisher nicht gegeben worden.

DÖBEREINER³ beobachtete zuerst, daß sich beim Kochen von Weinsäurelösung mit Braunstein und Schwefelsäure, Kohlensäure und Ameisensäure bilden. Nach LIEBIG nimmt man 100 g Stärke, 370 g Braunstein, 300 g Schwefelsäure und 300 ccm Wasser und erhält 33,5 g Ameisensäure, die 5 Teile trockenes Natriumkarbonat absättigen. Weit vorteilhafter erhält man jetzt bekanntlich die Ameisensäure nach BERTHELOTS⁴ Verfahren aus Oxalsäure, aber die Gewinnung von Ameisensäureester im Großen soll immer noch folgender Art erfolgen:⁵ Man giebt in einen Apparat 4,5 kg Stärkemehl und 14,5 kg Braunstein von mindestens 85%, und läßt alsdann eine erkaltete Mischung von 14 kg H₂SO₄, 2,5 l Wasser und 7,5 kg Spiritus von 80% hinzulaufen. Nachdem der Prozeß durch Anwärmen eingeleitet ist, ist äußere Wärmezufuhr fürs erste unnötig. Anfangs destilliert Weingeist, dann der Ameisensäureester des Handels, dessen freie Säure man durch Kalkmilch abstumpft. Erwärmt man schließlich wieder das Destillationsgemisch, so geht jetzt eine an Ameisensäure sehr reiche Flüssigkeit über.

Brom wird sowohl in wässriger als auch in alkalischer Lösung zu Oxydationen verwendet und liefert Produkte,

¹ *Ch. Z.* 1888. 1191. — ² *Ann.* 148. 51. — ³ *Ann.* 3. 144.

⁴ *Ann.* 98. 139. — ⁵ *Dingl. polyt. Journ.* 187. 402.

welche oftmals mit anderen Mitteln nicht zu erhalten sind. Seine Brauchbarkeit, um zu krystallisierten Oxydationsprodukten aus Zucker zu kommen, konstatierte zuerst HLASIWETZ.¹ Er erhitzte 1 Mol Milchzucker mit 4 Mol Brom und Wasser im Einschlußrohr auf 100°, entbromte hernach durch Silberoxyd oder Bleioxyd, entfernte das gelöste Metall aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und konnte die Säure schliesslich in Form ihres Ammoniaksalzes krystallisiert erhalten. Später² erhielt er sie dann selbst krystallisiert und stellte die Zusammensetzung der „Isodiglykoläthylensäure“ als der Formel $C_6H_{10}O_7$ entsprechend fest. Auch GRIESHAMMER³ erhielt auf diesem Wege aus Rohrzucker mittelst Brom eine Säure $C_6H_{10}O_7$.

BLOMSTRAND⁴ hat zu gleicher Zeit wie HLASIWETZ Oxydationsversuche mit Brom, und zwar auch an Körpern, denen wir jetzt einen ringförmigen Atomkomplex zuschreiben, gemacht. Seine Anschauungen über dessen Einwirkung auf diese, die dabei in Säuren übergehen sollten, sind jetzt bereits historisch interessant.

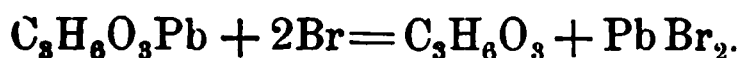
FISCHER hat aber erst den wahren Wert dieses Oxydationsmittels für die Aufklärung der Verhältnisse und für Synthesen in der Zuckergruppe erkannt, und die brauchbare Art seiner Verwendung für diesen Zweck festgestellt. Er kam z. B. mit MEYER⁵ zur Laktobionsäure, als sie 1 Teil Milchzucker in 7 Teilen Wasser lösten und dazu bei Zimmertemperatur 1 Teil flüssigen Brom gaben. Bei öfterem Umschütteln löste sich das letztere im Laufe von 24–48 Stunden. Nach weiteren 2 Tagen wird der grössere Teil des unveränderten Broms aus der lauwarmen Lösung durch einen starken Luftstrom ausgetrieben, und der Rest durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Kühlung zu Bromwasserstoff reduziert. Der grösste Teil von diesem wurde durch Kochen mit Bleiweiss, der Rest mit Silberoxyd entfernt. Nach nochmaliger Behandlung mit Schwefelwasserstoff bleibt schliesslich ein Filtrat, welches die Laktobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ enthält.

¹ Ann. 119. 281. — ² Ann. 122. 109. — ³ Ar. 1879. 193.

⁴ Ann. 123. 250. (1862). — ⁵ B. 22. 362.

Die Gewinnung der Glycerose, also eines synthetischen Kohlehydrats, ermöglicht er¹ auf folgende Weise: Er löst 10 g Glycerin und 35 g krystallisierte Soda in 60 ccm warmem Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur ab und gießt 15 g Brom hinzu. Dieses löst sich beim Umschütteln, und sofort beginnt die Entwicklung von Kohlensäure; die Reaktion ist nach einer halben Stunde beendet $C_3H_8O_3 + O = C_3H_6O_3 + H_2O$, und jetzt enthält die Lösung reichliche Menge von FEHLINGSche Lösung reduzierender Glycerose $C_3H_6O_3$.

Sie aus dieser Lösung mittelst Phenylhydrazin als Glycerosazon zu isolieren, ist eine sehr schwere Aufgabe; dagegen fand er in der Behandlung von Bleiglycerat mit trockenem Brom einen **Ersatz des Oxydationsverfahrens**, welches ihm² fast reine Glycerose in befriedigender Ausbeute lieferte.



Das Bleiglycerat, in welchem also an der Stelle der wegzuoxydierenden Wasserstoffatome sich Metall befindet, dessen Vereinigungsbestreben mit dem Halogen durch eine verhältnismäßig einfache Umsetzung zu dem Produkt zu kommen gestattet, welches der Oxydationsprozeß nur schwierig liefert, erhielt er durch Einwirkung von bei 100° getrocknetem Bleihydroxyd auf 85%iges Glycerin in der Siedehitze, Ausfällen mit Alkohol u. s. w.

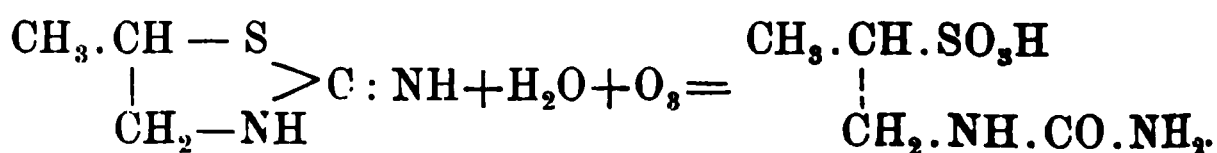
KILIANI und KLEEMANN³ versetzten eine kalte Lösung von 1 Teil Stärkezucker in 5 Teilen Wasser mit 2 Teilen Brom und ließen unter häufigem Umschütteln ca. 36 Stunden stehen, nach welcher Zeit alles flüssige Brom verschwunden war. Hierauf erhitzten sie die Flüssigkeit unter beständigem Rühren über freier Flamme bis zum Verschwinden des Bromgeruches. Nach dem Erkalten verdünnten sie wieder auf das ursprüngliche Volumen, bestimmten in einem abgemessenen Teil der Flüssigkeit den Bromgehalt, berechneten hieraus, wieviel Bleikarbonat zur Neutralisation der gesamten Bromwasserstoffsäure nötig sei, und

¹ B. 23. 2125 und 20. 3385. — ² B. 21. 2634. — ³ B. 17. 1298.

fügten diese Quantität in kleinen Portionen zu der in einem Kolben befindlichen kalten Flüssigkeit, welche dann in einer Schale auf freiem Feuer auf die Hälfte eingedampft wurde. Nach 24 Stunden filtrierten sie vom Bromblei ab, das mit kaltem Wasser nachgewaschen wurde. Zum mit Wasser verdünnten Filtrat giebt man nunmehr so viel aufgeschlemmtes Silberoxyd, bis alles noch vorhandene Brom völlig ausgefällt ist, entfernt aus ihm Reste von Silber und Blei durch Schwefelwasserstoff, und kocht die Lösung der jetzt als solche in ihr vorhandenen freien Glukonsäure mit kohlensaurem Kalk, wonach beim Erkalten der durch Eindampfen konzentrierten Flüssigkeit sich etwa 70 g rohes glukonsaures Calcium $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$, wenn man 100 g Stärkezucker in Arbeit genommen hat, ausscheiden.

REFORMATZKY¹ gelang es nicht, das erste Oxyd des fünfwertigen Alkohols aus Diallylkarbinol $C_7H_{11}O(OH)_2$ nach dieser Methode weiter oxydieren.

ROSENTHAL² löste im Anschluß an einen Versuch von GABRIEL³ 3.5 g Propylenpseudothioharnstoff in 200 ccm Wasser, neutralisierte mit Bromwasserstoffsäure und fügte 500 ccm Bromwasser hinzu, die eine Fällung hervorriefen. Dann ward so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung wieder klar geworden war, und nur durch überschüssiges Brom rötlich gefärbt erschien. Nach dem Eindunsten hinterließ sie einen Sirup, der in wenig heißem Wasser gelöst wurde, aus dem sich beim Stehen Krystalle von β -Methyltaurokarbaminsäure ausschieden. Ausbeute 2.4 g.

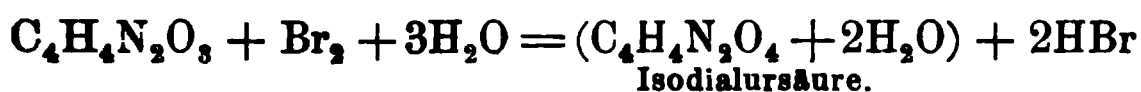


Man kann aber bei dieser Art der Oxydation sehr leicht zu bromhaltigen Körpern kommen, wie es PRAGER⁴ bei einem Oxydationsversuch von *n*-Phenylpropylen- ψ -thioharnstoff erging.

¹ *J. pr. Ch.* 149. 71. — ² *B.* 22. 2987. — ³ *B.* 22. 1142.

⁴ *B.* 22. 2993.

BEHREND und ROOSEN¹ übergossen 4 g Isobarbiturure mit 30 ccm Wasser und fügten unter lebhaftem Rühren so lange Brom zu, bis bleibende Rotfärbung eintrat. Aus der Lösung erhält man quantitativ teils durch Auskrystallisieren, teils durch Verdunsten überschwefelsäure, das Oxydationsprodukt die Isodialursäure



Oxydationen mit Brom in alkalischer Lösung vermögen ebenfalls geradezu quantitativ zu verlaufen, wie es die Angaben eines Patentes erweisen.² Danach werden 15 Teile Benzylidenaceton mit einer Lösung von 48 Teilen Brom in 650 Teilen 4%iger Natronlauge auf dem Wasserbade gelinde erwärmt; sobald in der Flüssigkeit keine unterbromige Säure mehr nachgewiesen werden kann, hat sich die Umsetzung in Zimmtsäure vollzogen; sie verläuft nach der Gleichung



(siehe auch bei Chlorkalk).

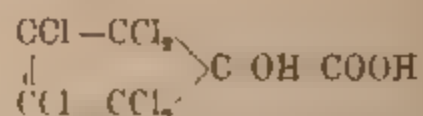
FISCHER und HESS³ oxydierten Methyldol durch Natriumhypobromit zu Methylpseudoisatinsäure; dabei bildet sich zuerst ein Halogenderivat des Methyldols, welches aber bei der Behandlung mit alkoholischem Kali direkt in ein Salz der Methylpseudoisatinsäure übergeht.

Vermittelst Chlor kamen HLASIWETZ und HABERMANN⁴ vom Traubenzucker zur Glukonsäure. Zu deren Gewinnung leiteten sie mehrere Tage lang durch eine verdünnte aus 100 g Substanz bereitete Traubenzuckerlösung Chlorgas. Nachdem der Überschuss desselben durch einen Luftstrom weggesogen war, entchlorten sie die Flüssigkeit mittelst Silberoxyds, und durch Absättigen des Filtrats mit den Karbonaten des Baryums, Cadmiums, Calciums und Zinks kamen sie zu den entsprechenden Salzen der von ihnen auf diesem Wege gewonnenen Glukonsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$.

¹ Ann. 251. 242. — ² D. R. P. 21162. — ³ B. 17. 563.

⁴ Ann. 155. 123.

ZINCKE und KÜSTER oxydierten die γ,γ -Hexachlor-pentenoxycarbonsäure



in der Art, daß sie sie in kaltem Wasser lösten, Chlor einleiteten, und die Flüssigkeit dann langsam im Wasserbade unter weiterem Einleiten des Gases erwärmten. Bald tritt milchige Trübung ein, man erhitzt noch kurze Zeit und läßt dann erkalten, wobei sich eine krystallinische Masse absetzt, die sich aus Benzin umkrystallisieren läßt. Sie stellt in fast quantitativer Ausbeute das zu Säure gehörige Keton dar.

Das jetzt häufig zu Oxydationen verwendete **Chloranil** stellt man am besten nach der Vorschrift von GRÄBE¹ dar.

Man behandelt zu dem Zweck salzsaures Paraphenylen-diamin mit Kaliumchlorat und Salzsäure und erhält so direkt ein gelb gefärbtes Produkt, welches keinen Stickstoff mehr enthält, und das aus einem Gemenge von 3 Teilen Tetrachlor und 1 Teil Dichlorchinon — eine für die Oxydationszwecke direkt brauchbare Mischung — besteht. Reines Chloranil ist bekanntlich Tetrachlorchinon.

Man benutzt es meist in Alkohol,² Eisessig³ oder Äther⁴ gelöst, resp. in alkoholischer mit Essigsäure angesäuerter Lösung. So wird nach LEVI die Leukobase des Thiophengrüns, das Tetramethyldiamidodiphenylthionmethan, durch eine alkoholische Lösung des Chloranils in Thiophengrün übergeführt. Malachitgrün⁵ entsteht durch Erwärmen des von Chlorzink befreiten Kondensationsproduktes von Benzaldehyd und Dimethylanilin mit $\frac{1}{2}$ –1 Teil Chloranil auf 50–60°. Aus der Farbstoffschmelze werden durch warme verdünnte Natronlauge das Chloranil, resp. seine Reduktionsprodukte, gechlorte Hydrochinone, entfernt.

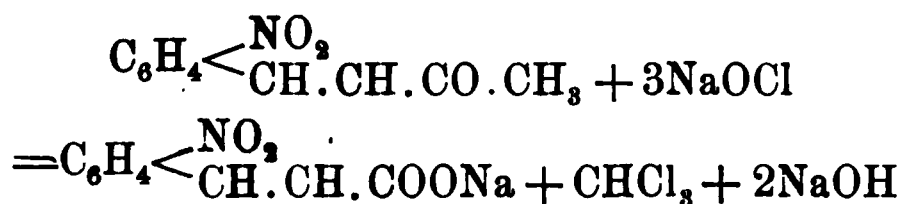
¹ Ann. 263. 19. — ² B. 20. 515. — ³ B. 19. 760

⁴ B. 24. 1707. — ⁵ D. R.-P. 11412.

VON MILLER und PLÖCHL¹ weisen speziell darauf hin, wie schwer es oft ist, gerade für die Oxydation von Aromaten das richtige Oxydationsmittel zu finden.

Chlorjod ist von POIRRIER und CHAPPAT² zur Oxydation von Methylanilin empfohlen worden. Man verwendet es entweder, nachdem es mit dem 5—6fachen seines Gewichtes an Wasser versetzt ist, oder benutzt ein dasselbe erzeugendes Gemisch (?). Nach der Spezialvorschrift sollen 100 Teile Methylanilin mit 20 Teilen Jod und 20 Teilen Kaliumchlorat behandelt, oder auf 1 Teil Methylanilin 3 Teile Jodquecksilber und 1 Teil Kaliumchlorat genommen werden.

Die Verwendung des **Chlorkalks** als Oxydationsmittels entspricht ganz der des Broms in alkalischer Lösung. Auch hier kann man leicht zu chlorhaltigen Körpern kommen (siehe den Abschnitt über das Chlorieren). Nach dem bereits erwähnten Patent³ erwärmt man z. B. 20 Teile Orthonitrobenzylidenaceton mit 800 Teilen einer 3%igen wässerigen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (aus Chlorkalk und Soda herzustellen), bis sich in der Flüssigkeit keine unterchlorige Säure mehr nachweisen läßt. Nach der Gleichung



erhält man in quantitativer Ausbeute Orthonitrozimmtsäure. Sobald sich die durch die Gleichung ausgedrückte Umwandlung des Ketons in die Zimmtsäure vollzogen hat, trennt man das gebildete Chloroform von der Flüssigkeit, versetzt diese mit verdünnter Schwefelsäure und reinigt die ausgeschiedene Zimmtsäure durch Umkrystallisieren.

MEYER und BELLMANN⁴ wollten die oxydierende Wirkung von Chlorkalk auf Isatosäure bei Ausschluss von Wasser untersuchen und schwemmen ihn zu dem

¹ B. 24. 1707. — ² Französ. Brevet 71970.

³ D. R.-P. 21162. — ⁴ J. pr. Ch. 141. 29.

Zweck in Chloroform auf. Neben viel Harz erhält sie eine isomere Isatosäure.

Die **Chlorsäure** ist ein selten benutztes Oxydationsmittel, weil sie die Körper gar zu leicht gar verbrennt, wie es in letzter Zeit wieder P. beim *n*-Phenylpropylen- ψ -thioharnstoff beobachtete. Das Handelsprodukt enthält übrigens von seiner Darstellung stets etwas Baryt, weil dieselbe nur so gefahrlos ausführbar ist.

Noch kräftiger soll nach FEIT und KUBLERSCHKE Bromsäure wirken, was für Spezialfälle verwendbar sein dürfte.

Ein dagegen außerordentlich viel verwendetes Oxydationsmittel besitzen wir in der **Chromsäure**, die weder als solche, oder nachdem sie aus ihren Salzen durch Schwefelsäure frei gemacht ist (siehe weiter unten) Verwendung findet.

Die wässrige Lösung der Chromsäure läßt bei Verwendung Chromoxyd ausfallen, was unbequem ist, ja selbst störend wirkt, wenn es sich um Oxydation organischer Säuren handelt, die sich teilweise mit dem ausfallenden Oxyd verbinden werden.

Man verwendet deshalb fast immer Lösungen der Chromsäure in Eisessig, oder säuert wässrige Lösungen der Chromsäure mit Schwefelsäure, auch wohl Salzsäure, an.

Mit Eisessig arbeitet man nach KOLBE,¹ um eine ruhige Einwirkung zu erzielen, etwa so, daß man die Chromsäure auf einen Trichter bringt, sie durch allmähliches Übergießen mit Eisessig löst und diese Lösung zu der zu oxydierenden Substanz fließen läßt.

Nach GRÄBE² lost man den zu oxydierenden Körper in einem Kolbchen in Eisessig auf, dessen Hals verengt ist, an welcher Stelle sich ein Platinkonus befindet. Beim Sieden des Eisessigs wird die auf dem Konus geschüttete Chromsäure allmählich gelöst und fließt mit der kondensierten Essigsäure ins Kolbchen.

SEITZ³ versetzte die Lösung von 15 g β - α -Dimethylchinolin in 20%iger Schwefelsäure mit einer erkalteten

¹ B. 22. 2993. ² Ch. Z. 1891. 352. ³ J. pr. Ch. 136.

⁴ Ann. 201. 356. ⁵ B. 23. 2257 und 2259.

Mischung von 27 g Chromsäure in 38 g konzentrierter Schwefelsäure und 75 ccm Wasser und erhitzte auf dem Wasserbade. Das anfangs ausgefallene Chromat wird scheinbar ziemlich rasch vom Oxydationsgemisch angegriffen, und nach zweitägigem Erhitzen ist die Flüssigkeit rein grün geworden, obgleich noch ein großer Teil des Ausgangsmaterials unangegriffen ist. Nach dem Übersättigen mit Ammoniak ward dieser mit Wasserdampf übergetrieben, und das Filtrat vom Chromoxydhydrat zur Trockne abgedampft, wobei aber das an die Säure gebundene Ammoniak sich infolge von Dissoziation verflüchtigte. Diese, eine Methylchinolinkarbonsäure, wurde dem Rückstande schliesslich durch Alkohol entzogen.

MEYER¹ löste 10 g Orthotoluchinaldin in verdünnter Schwefelsäure und gab eine Mischung von 30 g CrO_3 , 40 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser hinzu. Nach 4- bis 5tägigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Oxydation beendet. Darauf fällte er aus der mit Wasser verdünnten Lösung das Chromoxyd mit Ammoniak, filtrierte und schlug im Filtrate die Schwefelsäure mit der berechneten Menge Barythydrat nieder. Aus dem Rückstande, welchen das Filtrat vom Baryumsulfat beim Eindampfen hinterließ, zog dann Alkohol die bei der Oxydation entstandene Säure aus.

Sehr empfehlenswert ist das HAMMARSTENSche² Verfahren, welches darin besteht, daß man den betreffenden Körper, der auf diese Art oxydierbar ist, im Kolben in Eisessig löst und dazu aus einer Bürette eine 10⁰/oige Lösung von Chromsäure im gleichen Material, etwa in Mengen von je 10 ccm, fließen läßt. Ein während des Umschwenkens in die Flüssigkeit gehaltenes Thermometer zeigt die Temperatur des Reaktionsgemisches an, die man passend zwischen 45 und 50° hält. Das auf erneute Zugabe des Oxydationsmittels nicht mehr erfolgende Steigen des Thermometers, sowie ein gleichzeitig eintretender Umschlag der grünen Farbe der Lösung in einen bräunlichen Ton zeigten das Ende des Prozesses an, und

¹ B. 23. 2259. — ² B. 14. 71

beim Eingießen in Wasser fällt in den meisten Fällen der neugebildete Körper sogleich aus.

Die Überführung von Alkoholen in Ketone (Aldehyde) läßt sich in ausgezeichneter Weise¹ nach der BECKMANN'schen² Methode ausführen, mit Hilfe deren er zuerst Menthol, welches für schwierig oxydierbar galt, fast quantitativ in Linksmenthon überführte. Zu einer Lösung von 60 g (1 Mol.) Kaliumdichromat und 50 g (2,5 Mol.) konzentrierter Schwefelsäure in 300 ccm Wasser, welche auf etwa 30° gebracht ist, bei welcher Temperatur Salzsäure auszukrystallisieren beginnt, fügt man auf einmal 45 g Menthol. Dieses färbt sich sofort oberflächlich infolge der Bildung einer Chromverbindung tief schwarz. Nun braucht man nur noch fleißig zu schütteln, um den Oxydationsprozeß sich vollziehen zu lassen.

Die Flüssigkeit nimmt eine tiefdunkelbraune Färbung an, indem sie sich freiwillig mehr und mehr erwärmt. Unter vorübergehendem Erweichen geht das Menthol vollkommen in eine feinkrystallinische Chromverbindung über. Erst wenn die Temperatur auf 53° steigt, zerfällt sie durch Schütteln plötzlich in eine schwarze Chromverbindung und eine braune Masse, die alsbald unter Abscheidung von Menthon zerfließt. Sollte die angegebene Temperatur nicht erreicht werden, so nimmt man äußere Wärme zu Hilfe; bei größeren Substanzmengen kühlt man entsprechend ab.

DORSCH³ löste seine Verbindung in einer Kochflasche in Eisessig auf und kühlte in einer Kältemischung, bei der Eisessig anfing, an den Wänden zu erstarren. Sodann wurde der Kolben herausgenommen, die berechnete Menge Chromsaure hineingeschüttet und gut umgeschüttelt. Nach 12 Stunden, während welcher Zeit die Kältemischung sich allmählich bis zur Zimmertemperatur erwärmt hatte, wurde erst auf 40–50°, dann 70–80° erwärmt und schließlich durch Eingießen in stark verdünnte kalte Schwefelsäure das Oxydationsprodukt abgeschieden.

¹ B. 26. 822. — ² Ann. 250. 325. — ³ J. pr. Ch. 141. 45.

ROHDE¹ teilt mit, daß, wenn man Py- $\alpha\beta$ -Dimethylnolin in schwefelsaurer Lösung einer Oxydation mit viel Chromsäure unterwirft, als zur Oxydation einer Äthylgruppe erforderlich ist, es unschwer gelingt, aus dem Oxydationsgemisch eine in kaltem Wasser schwerliche Säure abzuscheiden, welche sich als Monomethylnolinlinkarbonsäure $C_9H_5N(CH_3)COOH$ erweist.

Überhaupt scheint bei der Oxydation mit Chromsäure ein genaues Einhalten der „Molekularen Mengen“ besonders empfehlenswert. Wenigstens berichtet HOLM,² als er, als er Dibromfluoren in eisessigsaurer Lösung genau mit der berechneten Menge Chromsäureanhydrid oxydierte, ein Dibromfluorenketon vom Schmelzpunkt 42,5 erhielt. Wandte er aber einen geringen Überschuss an Chromsäure an, so entsteht die zweite bei 197° schmelzende Modifikation des Ketons.

Auch ist es nicht immer gleichgültig, ob man in eisessigsaurer oder schwefelsaurer Lösung arbeitet, wie aus den Untersuchungen von FISCHER und VAN LOO³ folgt.

Als sie β -Dichinolylin in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromsäure, die sehr allmählich zugegeben wurde, längere Zeit gekocht hatten (auf 5 g wurde 5—20 Stunden gekocht), fiel durch starkes Verdünnen der Lösung mit Wasser Metachinolinlinkarbonsäure aus.

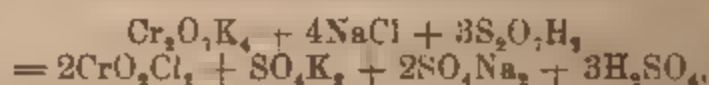
Als sie aber β -Dichinolylin in Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte Schwefelsäure und 1 Gewichtsteil Wasser) lösten und tropfenweise mit einer konzentrierten Chromsäurelösung versetzten, darauf die langsam in der Kälte vor sich gehende Oxydation schließlich durch Erwärmen unterstützt hatten, schied sich beim Erkalten ein krystallinierter Körper ab, der sich nach dem Reinigen als Pyridilchinolinlinkarbonsäure erwies. Da in beiden Fällen dasselbe oxydierende Agens verwendet wurde, ist es also lediglich das Lösungsmittel, welches die Verschiedenheit des Resultats bewirkt. Das dürfte wohl auch bei der Oxydation der natürlichen Alkaloide mit Chromsäure, die ja in neuerer Zeit so häufig ausgeführt wird, zu berücksichtigen sein.

¹ B. 22. 267. — ² B. 16. 1081. — ³ B. 19. 2474.

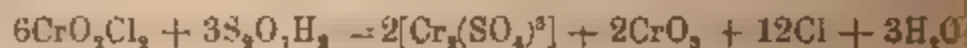
Das **Chromylchlorid** als oxydierendes Agens organische Stoffe verdanken wir ETARD,¹ indem seine Untersuchungen lehrten, daß ihm die merkwürdige Eigenschaft zukommt, Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe, die ihrerseits substituiert sein können, in eine Aldehydgruppe (siehe weiterhin einige Ausnahmen) umzuföhren, also Nitrotoluol beispielsweise zu Nitrobenzaldehyd zu oxydieren. Hierdurch ist nunmehr die Synthese dieser Körperklasse direkt aus Kohlenwasserstoffen ermöglicht. Als Zwischenprodukt bei dieser Reaktion entsteht immer eine Verbindung von der Formel $x \cdot 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2$, worin x einen aromatischen Kohlenwasserstoff bedeutet; diese verliert leicht 2HCl . Es bildet sich $x - 2\text{H} \cdot 2\text{CrO}_2$, welches, durch Wasser zersetzt, Aldehyde liefert.

Manchmal wird bei der Reaktion auch der Kohlenstoff angegriffen, dann bilden sich Chinone.

ETARD gewinnt das Chromylchlorid nach der Gleichung



indem er rauchende Schwefelsäure, Kochsalz und Kaliumdichromat zur Darstellung von etwa 2 kg der Verbindung in einem Kolben von 4—5 l Kapazität im Verhältnis 1:1:1 nach der Gleichung zusammengiebt. Während der Reaktion entweicht fortwährend Chlor. Die Destillation wird unterbrochen, wenn der Inhalt des Kolbens zu schäumen beginnt. Die Ausbeute beträgt dann 70% der Theorie. Der Verlust schreibt sich daher, daß, wie das entweichende Chlor anzeigt, eine Nebenreaktion, deren Verlauf durch folgende Formel



ausdrückt, neben der Hauptgleichung herläuft.

Nach MOISSAN² läßt man Chlorwasserstoffgas auf eine in einer Röhre befindliche Chromsäure einwirken. Unter Bildung dunkelroter Dämpfe, die sich in der Vorlage als Chromylchlorid (Siedep. 107°) verdichten, findet die Absorption statt.

¹ *Ann. Ch. Ph.* 1881. 218. - ² *B. Par.* 43. 7.

Die Wirkung der unverdünnten Chlorchromsäure ist außerordentlich heftig, wie es WALTER¹ zu seinem Schaden erfuhr, als er sie auf Äthylalkohol wirken lassen wollte. Die energische Reaktion führte zur Entzündung und Explosion des Gemisches, worüber er fast das Augenlicht verlor. Später hat noch CARSTANJEN² mit ihr gearbeitet, aber ohne großen Erfolg, da er Eisessig als Verdünnungsmittel benutzte. Das beste Verdünnungsmittel, und auf dieses kommt bei der Reaktion, wie es scheint, alles an, ist, wie ETARD gezeigt hat, der Schwefelkohlenstoff. Man löst nach ihm z. B. Toluol und Chromylchlorid zu je 10% in Schwefelkohlenstoff und gießt dann allmählich die Säurelösung in die Toluollösung. Falls es nötig, kühlt man, da der Schwefelkohlenstoff nicht kochen soll.

Man setzt so lange zu, als noch Entfärbung eintritt, was besser ist, als die theoretische Menge zu nehmen. Der ausgefallene Niederschlag wird mit Wasser zersetzt und liefert Benzaldehyd. Nitrobenzol, so behandelt, wird nach ETARD zu Nitrochinon oxydiert, doch konnten HENDERSON und CAMPBELL³ dieses durchaus nicht erhalten, ja glauben, daß ETARD gar kein Nitrochinon, sondern *p*-Nitrobenzoësäure, die ihr Entstehen einem Nitrotoluolgehalt des Ausgangsmaterials verdankte, in Händen gehabt habe.

Es sollen hier noch die sehr genauen Angaben BORNEMANNs⁴ über die Darstellung des Metatoluylaldehyds nach diesem Verfahren wiedergegeben werden, welche zugleich beweisen, daß selbst die ETARDSche Art zu arbeiten, nicht jede Explosionsgefahr ausschließt.

Er verdünnte 35 Teile reines Metaxylol, entsprechend etwas mehr als 1 Mol. und 100 Teile Chromylchlorid entsprechend 2 Mol. mit Schwefelkohlenstoff im Verhältnis von 15 : 100 und fügte die Chromylchloridlösung in Portionen von 10—15 g der Xylollösung hinzu. Nach einiger Zeit lagert sich am Boden des Gefäßes unter

¹ *Ann. Ch. Ph.* 66. 387. — ² *J. pr. Ch.* 110. 51.

³ *B.* 23. R. 497. — ⁴ *B.* 17. 1464.

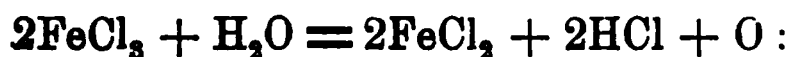
Verschwinden der roten Farbe ein krystallinischer brauner Niederschlag ab. Dabei tritt starke Erwärmung ein, weshalb gekühlt werden muss. Es ist durchaus notwendig im Anfange der Reaktion nicht eher eine neue Portion der Chromylchloridlösung hinzuzubringen, als bis die rote Farbe der Flüssigkeit einer chokoladebraunen Nuancierung gewichen und die Temperatur hinlänglich gesunken ist; anderenfalls können unliebsame Explosionen eintreten. Nach Verlauf von 7 Stunden konnte die letzte Portion hinzugegossen werden. Nach weiteren 12 Stunden hatte sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt, und war die überstehende Flüssigkeit fast farblos geworden. Nachdem er auf einem mit Glaswolle versehenen Trichter abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff sorgfältig gewaschen ist, bringt man ihn in einen Kolben, der auf dem Wasserbade angewärmt wird, während eine Luftpumpe den sich entwickelnden Schwefelkohlenstoff durch ein durch den Stopfen geführtes Rohr absaugt. 45 Minuten später war er in ein völlig trockenes, sehr hygroskopisches Pulver verwandelt. Längeres Erwärmen auf dem Wasserbade ist nicht ratsam, da dabei leicht eine stürmische Gasentwicklung eintritt, die den Kolben zersprengt. Die getrocknete Doppelverbindung wird in kleinen Mengen in kaltes Wasser eingetragen und zerfällt dabei in Metatoluylaldehyd, Chromchlorid und Chromsäure. Da die letztere oxydierend auf den entstandenen Aldehyd einwirkt, ist es notwendig, sie entweder sofort durch Einleiten von schwefliger Säure zu zerstören und den Aldehyd unmittelbar danach durch Destillation im Dampfstrom überzutreiben, oder aber den Aldehyd der chromsäurehaltigen Flüssigkeit alsbald durch Ausschütteln mit Äther zu entziehen. Behufs weiterer Reinigung führt man den Aldehyd in seine Natriumbisulfitverbindung über. Die ätherische Lösung wäre zu dem Zweck mit einer sehr konzentrierten Lösung des Bisulfits kräftig durchzuschütteln.

Nur bei Beachtung aller der angeführten Vorsichtsmafsregeln erhält man nach BORNEMANN befriedigende Resultate.

RICHTER¹ hat in ähnlicher Art den Paranitrobenzaldehyd dargestellt. Dagegen gelang es nicht, vom Dinitrolnol ausgehend, mittelst Chromylchlorid zum Dinitrobenzaldehyd zu kommen. **ETARD** selbst giebt an, daß sein Oxydationsmittel bei Säuren, wie Benzoësäure etc. (und ebenso bei Essigsäure), zu keinem brauchbaren Resultate führt.

V. MILLER und **ROHDE**² erhielten, als sie Hydrozimmtaldehyd genau nach dem **ETARD**schen Verfahren aus Propylbenzol darstellen wollten, keine Spur von diesem, sondern das isomere Benzylmethylketon. Beim Behandeln von Isopropylbenzol nach dieser Methode bekamen sie³ Hydroropaaldehyd und Acetophenon, die sie mittelst Bisulfit voneinander trennten.

Eisenchlorid verwendet man zu Oxydationszwecken meist in wässriger Lösung, indem man mit dieser, wenn in der Kälte keine Reaktion eintritt, kocht. Dabei ist jedoch zu beachten, daß nach der Gleichung



hierbei stets Salzsäure frei wird. In folgender bewundernswerten Weise vermied **BAEYER**⁴ diese sich als störend erweisende Nebeneigenschaft des Oxydationsmittels.

Zur Darstellung des Indoxanthinsäureesters eignet sich am besten die Oxydation des Indoxylsäureesters mittelst Eisenchlorid, jedoch gehört diese Operation zu den delikatesten in der ganzen Indigogruppe, da die frei werdende Salzsäure den Indoxanthinsäureester zersetzt, und die Reaktion außerdem bei einem intermediären Körper stehen bleiben kann. Zwecks Oxydation wurde 1 Teil Indoxylsäureester in 4 Teilen Aceton aufgelöst unter Zusatz von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat aus 2 Teilen käuflichem krystallisierten Eisenchlorid. Diese Gemenge wird auf 60° erwärmt, mit einer auf dieselbe Temperatur gebrachten Lösung von 4 Teilen krystallisiertem Eisenchlorid in 4 Teilen Aceton mit einem Mal versetzt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt. Hierauf wird

¹ B. 19. 1061. — ² B. 23. 1074. — ³ B. 24. 1358.

⁴ B. 15. 775.

mit einer beträchtlichen Menge 60° warmen Wasser verdünnt und die gelb gewordene Lösung vom Eisenoxyhydrat abfiltriert und mit Äther ausgeschüttelt.

FISCHER und BOSCH¹ oxydierten ein hydriertes Oxalin, welches sie in Alkohol lösten, nachdem die Lösung zum Sieden gebracht war, mit wässerigem Eisenchlorid zur entsprechenden Azoniumbase.

Auch Lösungen von Eisenchlorid in Eisessig werden verwendet. Von DIANIN ist es als ausgezeichnetes Mittel der Oxydation von Naphtolen zu Dinaphtolen empfohlen worden. WITT² löste daraufhin 10 g Paratolylnaphtyl in 40 ccm Eisessig, mischte mit einer Lösung von festem Eisenchlorid in ebenfalls 40 ccm Eisessig, kochte kurze Zeit und kam so in der That zu dem gesuchten Körper der Dinaphtylreihe. Die Ausbeute betrug nur 4 g



(Chromsäure z. B. erzeugte weder in der Kälte noch in der Wärme Spuren der Dinaphtylbase.)

Eisenoxyhydrat³ ist zur Oxydation von Leukokyanin empfohlen worden. Eine innige Mischung z. B. 1 Teil salzsaurem Leukanilin mit einem Überschuss Eisenoxyhydrat soll in offenen oder geschlossenen Gefäßen so lange auf 120—160° erhitzt werden, bis eine metallisch glänzende grüne Schmelze entstanden ist. Durch Auskochen der Masse mit Wasser geht der entstandene Farbstoff in Lösung, aus welcher er durch Salzen abgeschieden wird.

Die oxydierende Eigenschaft des **Hydroxylamins** ist verschiedentlich beobachtet worden. So teilt MEYER⁴ mit, daß es auf das Oxanthranol — die Verbindung, welche in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure 2—3 Stunden auf 160—170° erhitzt — wesentlich oxydierend wirkt, indem aus dem Salmiak Antrachinon gebildet wird, von dem ein Teil gleichzeitig in eine Oxymidoverbindung übergeht.

¹ B 24 1871. — ² B 21. 728. — ³ D. R. P. 19484.

⁴ J. pr. Ch. 137. 497.

Krokonsäure¹ ist durch Hydroxylamin in das Pentoxim oder Leukonsäure verwandelt worden, welchem Vorgange ebenfalls eine Oxydation zu Grunde liegt. Häufig geht aber seine Wirkung selbst unter den angegebenen Bedingungen in ganz anderer Richtung vor sich,² so daß es als Oxydationsmittel kaum in Betracht kommen kann.

Das **Kaliumbichromat**, welches aber sehr zweckmäßig durch das Natriumbichromat (siehe dort) immer mehr verdrängt wird, bildete, nachdem die Chromsäure aus ihm durch verdünnte Schwefelsäure, etwa 1 : 2—1 : 3, in Freiheit gesetzt war, unter dem Namen Chromsäuregemisch eines der am häufigsten zur Verwendung kommenden Oxydationsmittel. Man nahm meist auf 40 Teile $K_2Cr_2O_7$ 15 Teile H_2SO_4 , welche letztere mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt wurden. Das so erhaltene Gemisch setzt man dem zu Oxydierenden zu, oder läßt es in dünnem Strahle zufließen, worauf sich die Reaktion nicht gerade häufig in der Kälte vollzieht, sondern meist durch Kochen unterstützt werden muß.

PFEIFFER³ brachte 100 g Isobutylalkohol und 750 ccm Wasser in eine Retorte und setzte eine Lösung von 15 g Chromsäure zu. An deren Stelle nimmt man aber nach LIPP⁴ die entsprechende Menge Kaliumbichromats, welches er in der noch warmen Mischung seines fünffachen Gewichtes Wasser und der zur Freimachung der Chromsäure nötigen Menge englischer Schwefelsäure löst. Nach Erhitzen des Retorteninhaltes auf 70—80° ließ er das Oxydationsgemisch durch einen mit einem Hahn versehenen Trichter allmählich zutropfen. Verfasser fand es zur Vermeidung einer Weiteroxydation des Aldehyds vorteilhaft, gleichzeitig Kohlensäure durchzuleiten, um seine Destillation möglichst zu befördern. Aus dem Destillat wird er schließlich durch Schütteln mit saurem Natriumsulfit in Form seiner Bisulfitverbindung abgeschieden, aus der

Anmerkung. Die erste genauere Untersuchung über die Anwendbarkeit des Bichromats als Oxydationsmittel auf nassem Wege hat PENNY⁵ für Zwecke der Titrierung gemacht.

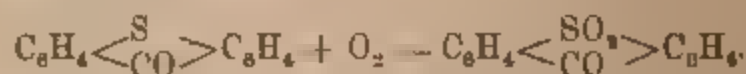
¹ B. 19. 305. — ² B. 20. 614. — ³ B. 5. 699.

⁴ Ann. 205. 2. — ⁵ J. pr. Ch. 55. 210.

ihn eine Destillation mit der genügenden Menge von Natriumkarbonatlösung wieder in Freiheit setzt.

Ein Überschuss an Schwefelsäure über die theoretische Menge pflegt die Oxydation zu beschleunigen. Nach BEILSTEIN¹ soll man für aromatische Kohlenwasserstoffe das Vierfache ihres Gewichtes an Bichromat verwenden und POPOW² empfiehlt als passende Mischung für Ketone 3 Teile $K_2Cr_2O_7$, 1 Teil Schwefelsäure und 10 Teil Wasser.

Im Gegensatz zur letzten Angabe ist es manchmal nötig, sehr konzentrierte Säure zu verwenden. So gelingt nach GRÄBE und SCHULTZ³ die Oxydation des Thioxanthons — die übrigens mit Chromsäure in Eisessig glatt erfolgt — mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nur, wenn letztere 50%ig zur Anwendung kommt. Man erhält Benzophenonsulfon.



An Stelle der Schwefelsäure können natürlich auch andere Säuren Verwendung finden. So soll man nach HEINZELMANN⁴ Anthracen zu Anthrachinon mittelst Kaliumbichromat und Salzsäure oxydieren.

Auch Kaliumbichromat und Salpetersäure⁵ sind ehemals verwendet worden. So oxydierten GRÄBE und LIEBERMAN⁶ 1 Teil Tetrabromanthracen mit 2 Teilen chromsaurem Kalium und 5–6 Teilen farbloser Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) in einem geräumigen Kolben. Anfangs ist die Reaktion sehr heftig, und es entweicht Brom. Nachdem die Entwicklung der Bromdämpfe aufgehört hat, wird mit Wasser verdünnt, und die ausgefallene gelbe Masse von Dibromanthrachinon aus Benzol umkrystallisiert. (Die Oxydation gelingt weit besser mit Chromsäure und Eisessig.)

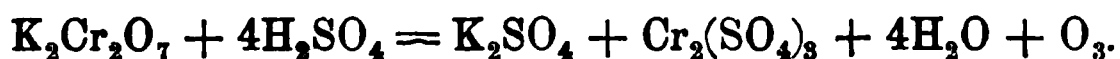
Und Kaliumbichromat und Eisessig vermögen zu fast theoretischen Ausbeuten zu führen. So erhält man fast quantitativ Naphtalsäure aus Acenaphten, wenn man nach ANSELM⁶ so verfährt: 100 g Acenaphten, 600 g fein

¹ Ann. 133, 4. — ² Ann. 161, 291. — ³ Ann. 263, 10.

⁴ D. R.-P. 4570. — ⁵ Ann. Suppl. 7, 288. — ⁶ B. 25, 653.

ilverisiertes Kaliumbichromat und 1200 ccm Eisessig werden zuerst während 5 Stunden auf dem Wasserbade auf ungefähr 80° erwärmt und dann am Rückflusskühler 5 Stunden lang bis zum Sieden des Eisessigs erhitzt. Der Kolbeninhalt wird hernach in kaltes Wasser gegossen, und so viel Schwefelsäure zugegeben, bis eine schwer lösliche, das Filtrieren verhindernde Chromverbindung in Lösung gegangen ist. Der abfiltrierte Niederschlag wird kochend in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit etwas Tierkohle entfärbt und dann gefällt. Es werden so 125 g Säure statt der theoretischen 140 g erhalten. (Siehe aber beim Natriumbichromat.)

Die Wirksamkeit des Gemisches berechnet man unter der Annahme, daß die Chromsäure bei der Reaktion in Chromoxyd Cr_2O_3 übergeht.



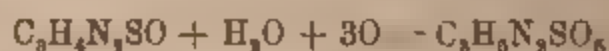
Die seinerzeit von FITTIG¹ geäußerte Ansicht, daß alle Orthoverbindungen beim Behandeln mit Bichromat und Schwefelsäure nicht die für die Meta- und Paraverbindungen charakteristischen Oxydationsprodukte liefern, sondern ganz zerstört werden, kann nach einzelnen im Laufe der Jahre gemachten Beobachtungen nicht mehr voll aufrecht erhalten werden.²

Kaliumchlorat ist namentlich bei Gegenwart von Salzsäure als Oxydationsmittel³ verwendet worden. Man beachte aber, daß es auch chlorierend wirken kann. PRAGER⁴ löste z. B. 5 g *n*-Phenylpropylen- ψ -thioharnstoff in 50 ccm eines aus gleichen Teilen roher Salzsäure und Wasser hergestellten Gemisches, fügte die äquivalente Menge Kaliumchlorat (1 Mol. KClO_3 auf 1 Mol. Basis) unter geringem Erwärmen hinzu, worauf sich das Oxydationsprodukt nach längerem Stehen der Flüssigkeit teils in weißen Nadeln, teils als braunes Harz abschied, welches beim Behandeln mit Alkohol ebenfalls die weißen Krystalle gab.

¹ Z. Ch. 1871. 179. — ² Am. Ch. 1. 36.

³ M. Ch. 4. 134. — ⁴ B. 22. 2994.

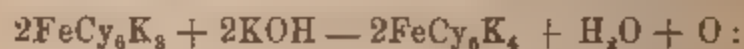
ANDREASCH¹ übergoss 5 g Sulfhydantoin mit 50 ccn Salzsäure vom spez. Gew. 1,08 und trug in 5 Portionen 4,2 g Kaliumchlorat ein. Eine etwaige zu heftige Chlorentwicklung begleitete Reaktion verhinderte er durch sofortiges Abkühlen. Beim Einhalten dieser Vorsichtsmaßregel löste sich alles ohne merkbare Gasentwicklung, und die farblose Flüssigkeit trübte sich bald durch ein abgeschiedenes Krystallmehl. Nach der Gleichung



war das Sulfhydantoin zur Karbamidsulfonessigsäure oxydiert worden.

Die Ausbeute an Kaliumsalz betrug im Durchschnitt 70% vom Gewichte des verwendeten Sulfhydantoins, doch müssen die angegebenen Bedingungen genau eingehalten werden, da sonst oft gar kein Kaliumsalz erhalten wird, indem die Reaktion in anderer Richtung verläuft.

Das **Kaliumferricyanid** ist ein in alkalischen Lösungen zu verwendendes Oxydationsmittel. Nach der Gleichung



geht es hierbei in Kaliumferrocyanid über, und schlägt infolgedessen die tiefrote Farbe des ersteren in die schwach gelbe des letzteren um.

Für gewöhnlich verwendet man als Alkali Kalium- oder Natriumhydroxyd. Sollten diese aber den zu oxydierenden Körper resp. das Endprodukt angreifen, so nimmt man eine Lösung von Natriumkarbonat.

BAEYER² oxydierte mit diesem Mittel Phenylacetylen zu Diphenyldiacetylen, indem er die 1 Mol. des Acetylenentsprechende Menge der Kupferverbindung desselben in eine kalt gesättigte und mit 1 Mol. Kali versetzte Lösung von 1 Mol. Ferricyankalium eintrug und 24 Stunden stehen liefs. Der Niederschlag wurde getrocknet und mit Alkohol extrahiert.

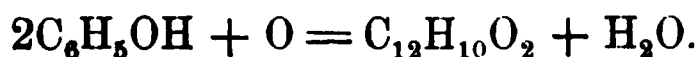


¹ B. 13. 1423 - ² B. 15. 57.

Doch arbeitet man auch gelegentlich mit einem großen überschuss des Oxydationsmittels. So löste NOYES¹ 50 g Kaliumferricyanid und 23 g Ätzkali in 200 ccm heißem Wasser, gab 2 g Nitrotoluol zu und kochte 2—3 Stunden im Rückflusskühler. Es bildete sich Ortho- und Paranitrobenzoesäure. Toluol selbst wird von dem Mittel nur äußerst schwer oxydiert. Bemerkenswert erscheint, daß Cr^{+2} mit der gleichen Menge 25 mal mehr Paranitrotoluol als Toluol oxydieren konnte.

KÖNIG³ verfuhr so, daß er 2 g einer Base mit 45 ccm Äther und einer Lösung von 7.5 g Kaliumferricyanid und 13.5 g Ätzkali in 60 ccm Wasser in einem Scheidetrichter schüttelte. Nachdem hernach der Äther in einem Kolben durch einen Luftstrom verdunstet war, blieb das Oxydationsprodukt in krystallisiertem Zustande zurück.

Die oxydierende Wirkung des **schmelzenden Kaliumhydroxyds** ist bei den Methoden, nach denen man mit diesem arbeitet, bereits besprochen. Hier möge noch hinzugefügt werden, daß es auch, was mit den wenigsten anderen Oxydationsmitteln zu erreichen sein dürfte,⁴ Phenol und ähnliche Verbindungen mit einem Kohlenstoffring zu solchen mit 2 Ringen⁵ oxydieren kann, so aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ Phenol $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ Diphenol erzeugt.



Kaliumjodat hat in mit Schwefelsäure versetzter Lösung als Oxydationsmittel Verwendung gefunden.

WARNEKE⁶ löste 10 g Wrightin in 100 g 5%iger Schwefelsäure, versetzte mit einer Lösung von 5 g Kaliumjodat in 150 ccm Wasser und ließ 24 Stunden an einem dunklen Orte stehen. Das inzwischen ausgeschiedene Jod wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und die nunmehr farblose Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Darauf begann die Ausscheidung von Oxywrightin in Krystallen, deren Gewicht ungefähr dem des in Arbeit genommenen Alkaloids entsprach. Mit anderen Oxydationsmitteln wurde vergeblich gesucht, dies Produkt zu erhalten.

¹ B. 16. 53. — ² B. 16. 2296. — ³ Dissert. Leipzig. 1891.

⁴ B. 21. 728. — ⁵ B. 11. 1332. — ⁶ Ar. 1888. 281.

Kaliummanganat ist von BAEYER zur Oxydation solcher Körper verwendet worden, welche durch Kaliumpermanganat sogleich weiter oxydiert werden, indem es weit schwächer als dieses wirkt. Man erhält eine Lösung desselben am bequemsten durch Zusatz einer nicht grossen Menge Alkohol zu einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat.

FAHLBERG und LIST¹ fanden, dass sich die Darstellung der Orthosulfaminbenzoesäure am einfachsten gestaltet, wenn man Orthotoluolsulfamid mit alkalischer Manganatlösung oxydiert. Sie erhielten dieses Oxydationsmittel durch Zusammenschmelzen von 2 Teilen Kali mit 1 Teil Braunstein und Auflösen der Schmelze in Wasser. Der Gehalt an Manganat lässt sich leicht durch Titration mit Oxalsäure ermitteln. Man wendet zweckmässig einen Überschuss an Manganatlösung an. Die Oxydation zieht sich bei Wasserbadtemperatur schon in wenigen Stunden, und den Überschuss an Manganat zerstört man schliesslich durch Zugabe von Alkohol. Durch Ausschütteln der Lösung, die nach dem Abfiltrieren des Braunstein durch Säurezusatz fast neutralisiert und stark eingedampft war, erhielten sie eine der theoretisch möglichen Menge nahezu gleichkommende Ausbeute.

Im Gegensatz zu dem ausser in den angeführten Spezialfällen kaum jemals gebrauchten Kaliummanganat ist das **Kaliumpermanganat** nun dasjenige Oxydationsmittel, das an Häufigkeit der Anwendung alle anderen überragt. Seine Verwendbarkeit in neutralen, alkalischen und sauren Flüssigkeiten, sowie seine Eigenschaft, bei der Oxydation zu entfärben und dadurch den Endpunkt seiner Wirksamkeit meist sehr leicht erkennen zu lassen, sind Vorzüge, die seine häufige Benutzung erklärlich machen. Ja, auf der Leichtigkeit, mit der alkalische Permanganatlösungen auf ganze Klassen organischer Körper in bestimmtem Sinne hinsichtlich ihrer Oxydierbarkeit reagieren, konnte BAEYER² seine Methode zur Unterscheidung von offenen oder ringförmig geschlossenen

¹ B. 21, 243. — ² Ann. 245, 146

sättigten Säuren von offenen oder ringförmig geschlossenen
sättigten, sowie von den Karbonsäuren des Benzols und
ähnlichen Gebilden begründen.

Verwendet man es in neutraler Lösung, so zerfällt es
nach der Gleichung



den oxydierend wirkenden Sauerstoff, sich abscheidendes
Mangansuperoxydhydrat und Kaliumhydroxyd. Ist dieses
stärkere störend, so leitet man während des Zusatzes der
Permanganatlösung, welche man für gewöhnlich langsam
zufließen läßt, Kohlensäure durch die Flüssigkeit (siehe
weiterhin). Man hört mit der Zugabe der Permanganat-
lösung auf, wenn nach längerer Zeit (auch bis 24 Stunden)
keine Entfärbung mehr eintritt, leitet überhaupt häufig
die Oxydation recht langsam. Man verwendet im all-
gemeinen Permanganatlösungen, welches ca. 40 g des
krystallisierten Salzes im Liter enthalten.

Das Verfahren der Oxydation alkalischer Flüssigkeiten
entspricht ganz dem hinsichtlich neutraler Lösungen zu
befolgenden, und berechnet man in beiden Fällen den
theoretischen Wirkungswert des Oxydationsmittels unter
dem Gesichtspunkte, daß Mangansuperoxydhydrat zur
Ausscheidung gelangt.

Arbeitet man dagegen in sauren Lösungen, so wird das
Metall als gelöstes Oxydul in Rechnung zu ziehen sein,
denn dann geht die Oxydation nach der Gleichung



vor sich. Man pflegt in diesem Falle so zu arbeiten,
daß man abwechselnd Säure und Permanganat zugiebt,
nicht etwa die ganze Säuremenge von vornherein zusetzt.

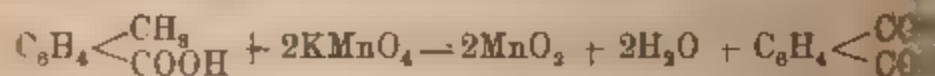
Auf aromatische Sulfide hat man auch trockenes
Permanganat in essigsaurer Lösung wirken zu lassen,
um sie zu Sulfonen zu oxydieren, indem man es in
gepulvertem Zustande in theoretischer Menge zugab.
Und SEMMLER¹ verfuhr so, daß er 4 g von ihm fein
zerrieb, diese mit geschmolzenem Myristicin übergoss, das

¹ B. 24. 3819.

Gemisch nach dem Erstarren pulverte und es in siedendes Wasser eintrug. Aus diesem scheidet sich beim Erkalten als Oxydationsprodukt Myristicin ab, den andere Oxydationsmittel nicht lieferten, und der Mutterlauge fiel auf Phosphorsäurezusatz Myristinsäure aus.

Die Art seiner Wirksamkeit ist natürlich auch je nach den Bedingungen, unter welchen es Verwendet findet, variierende. Als FAHLBERG und LIST¹ toluolsulfamid in neutraler Lösung mit ihm oxydierten erhielten sie Benzoesäuresulfamid, und in dem Maße wie bei der Zugabe des Permanganates freies Sulfamid entstand, bildete sich Orthosulfaminbenzoesäure. Als ihr Ausgangsmaterial dagegen in stark alkalischer Lösung mit ihm behandelten, kamen sie zur Orthosulfaminbenzoesäure. Als sie aber ihren Körper mit ihm in Gegenwart etwas Salzsäure oder unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxid oxydierten, fand eine sehr schnelle Wirkung statt, und es wurde mehr als die doppelte Menge des zur Oxydation der Methylgruppe erforderlichen Permanganates verbraucht. Wie der Versuch ergab, ergab die Lösung nunmehr orthosulfaminbenzoesäures Kaliumsalz. Nach der SCHLÖSING'schen Methode konnten sie konstatieren, daß der Gesamtstickstoff des Toluolsulfamids zu Salpetersäure oxydiert war.

WEITH² löste reine Orthotoluylsäure in überschüssiger Natronlauge und versetzte die Lösung alsdann mit mehr Permanganat als der Gleichung



entspricht. Nach 10stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Oxydation beendet. Die schwache Lösung wurde durch etwas Alkohol entfärbt, und durch Salzsäure die entstandene Phtalsäure ausgefällt.

LUFF³ löste 2 g Nitrooxyzimmtsäure (Schmelzpunkt 218°) in Soda, erwärmte auf dem Wasserbade und setzte langsam 5 g Permanganat in Lösung zu. Nach längerem Erhitzen wurde die Lösung durch Zugabe von

¹ B. 21. 243. ² B. 7. 1058 ³ B. 22. 297.

hitzen wurde angesäuert, der ausgeschiedene Braunstein nach Zugabe von Natriumsulfit in Lösung gebracht, und die klare Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, aus welchem die bei der Reaktion entstandene Nitrooxybenzoesäure erhalten wurde.

BAEYER¹ erwärmte zur Oxydation des Diacetats des Paraxylylenalkohols $C_6H_4.(CH_2.C_2H_5O_2)_2$ dasselbe in einer grossen Schale auf dem Wasserbade mit 1 l Wasser und 500 g Natronlauge vom spez. Gew. 1.22 und trug allmählich 4.5 l einer 10%igen Permanganatlösung ein. Schliesslich wurde, wenn nötig, noch so viel Permanganat zugesetzt, dass die Flüssigkeit violett erschien und diese Farbe auch nach 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beibehielt. Nach Zerstörung des überschüssigen Permanganats ward das abgeschiedene Hyperoxyd auf dem Koliertuch abfiltriert und wegen seiner sehr feinen Verteilung mit sodahaltigem Wasser ausgewaschen, welches das Durchlaufen dieses Niederschlages verhinderte. Ein sehr allmählicher Säurezusatz zur erwärmten Flüssigkeit bewirkt die Abscheidung der Pterephthalsäure in Nadeln in einer Ausbeute von 125% des als Ausgangsmaterial verwendeten Paraxylols.

In sehr verdünnten Lösungen können Reaktionen dieser Art ganz quantitativ verlaufen. So gründeten FOX und WANKLIN² auf der Oxydation einer höchstens 0,25%igen alkalischen Glycerinlösung mittelst Permanganat eine quantitative Bestimmungsmethode des ersteren.

Eine sehr vorsichtige Art der Oxydation ist auch die folgende. LAVES³ löste 5—10 g Trithioameisensäurephenylester in Benzol und setzte nach und nach unter beständigem Schütteln mit Permanganatlösung so viel Schwefelsäure zu, dass die Flüssigkeit dauernd schwach sauer blieb. Nach ca. 2stündiger Einwirkung wurde die Reaktion durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt und überschüssiges Permanganat durch schweflige Säure entfernt. Im wässerigen Filtrat befanden sich bedeutende Mengen Benzolsulfonsäure. Aus dem getrock-

¹ Ann. 245. 139. — ² Z. A. 25. 587. — ³ B. 23. 1415.

neten Braunsteinrückstand extrahiert Alkohol ein Disulfonsulfid. Verfährt man aber so, daß man den in wenig Benzol gelösten Ester¹ mit einer abgekühlten Mischung gleicher Teile 5%iger Permanganatlösung und 2%iger Schwefelsäure unter beständigem Schütteln nach und nach versetzt, bis von neuem zugesetztes Permanganat nicht mehr entfärbt wird, löst sodann das Manganhyperoxyd mit schwefliger Säure, so hinterbleibt das im Wasser unlösliche Oxydationsprodukt beim Verdunsten des Benzols in doppelter Ausbeute.

Eine sehr heftige Wirkung des Permanganates ist häufig beobachtet worden. So fand COTTAT,² daß die Einwirkung des Mittels schon in der Kälte auf eine wässrige Lösung von Chloralhydrat in zwei Phasen verläuft; in der ersten wird das Molekül des Chlorals vollkommen zerstört, es entwickelt sich Chlor, Sauerstoff und Kohlensäure, während das Kaliumpermanganat in Braunstein und Kaliummanganat übergeführt wird, welches letztere alsdann in der zweiten Phase aus dem Chloral Chloroform bildet. Gleichzeitig treten Kohlensäure und Sauerstoff auf, allein keine Spur von Chlor.

Einen geringen Überschuss von Permanganat, der in der zu oxydierenden Flüssigkeit nach beendeter Reaktion nicht mehr entfärbt wird, zerstört man, wie schon öfters erwähnt, durch ein wenig Alkohol oder schweflige Säure resp. durch etwas Ameisensaures Natrium.

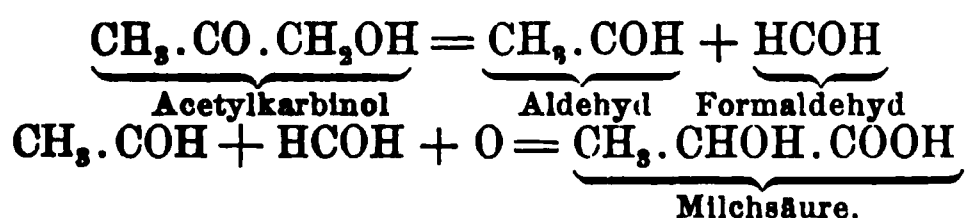
BAEYER³ oxydierte eine sehr empfindliche Hydrazeoverbindung unter Ausschluss von Wasser so, daß er 1 g der Verbindung in 15 ccm absolutem Alkohol in der Wärme löste, und zu der siedenden Flüssigkeit eine heisse, gesättigte und mit etwas Eisessig versetzte Lösung von 0.7 g neutralem **Kupferacetat** zufügte. Filtriert er alsdann die durch Ausscheidung von Kupferoxydul roth gefärbte Flüssigkeit auf Eis, so schieden sich nach kurzer Zeit gelbe Nadeln des Oxydationsproduktes ab.

Die Verwendung **alkalischer Kupferlösungen** zu Oxydationszwecken ist allgemeiner nur für den Trauben-

¹ B. 25. 347. — ² B. 18. R. 376. — ³ B. 24. 2693.

ucker¹ bekannt, das Mittel kann aber auch bei vielen anderen Substanzen erfolgreich für synthetische Zwecke verwendet werden. So erhält man nach BÖSLER² das Anisil am besten durch Oxydation des Anisoins auf diese Art. 1 Teil Anisoin wird in 5 Teilen 70%igen Alkohols heiss gelöst und so lange mit einer alkalischen, möglichst konzentrierten Kupferlösung versetzt, bis die Flüssigkeit blau gefärbt ist. Man filtriert die Flüssigkeit heiss vom Kupferoxydul ab und fällt das Anisil mit Wasser aus. Die Ausbeute ist quantitativ.

BREUER und ZINCKE³ lösten Acetylkarbinol in 20 Teilen Wasser und setzten auf 1 Mol. 6 Mol. in Wasser gelöstes Ätznatron zu. Hierauf wurde eine Lösung von 2 Mol. Kupfersulfat zugefügt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Oxydation war nach folgenden Gleichungen verlaufen:



E. FISCHER⁴ fand, nachdem andre Mittel nicht zum Ziele geführt hatten, in der alkalischen Kupferlösung ein brauchbares Agens, um das Benzfuroin in Benzfural überzuführen. Er löste 2 Teile Benzfuroin heiss in 35 Teilen Alkohol, versetzte die Flüssigkeit mit 70 Teilen einer schwach alkalischen Kupferlösung (enthaltend 6 Teile krystallisierten Kupfervitriols und die nötige Menge

¹ Anmerkung. Da in diesen Rohrzucker, Stärke etc., wie KIRCHHOFF im Jahre 1811 entdeckte, durch Kochen mit verdünnten Säuren ja leicht übergehen (während die Inversion der Cellulose durch diese Prozedur erst von BRACONNOT 1819 aufgefunden wurde), spielen alkalische Kupferlösungen eine grosse Rolle in der Chemie der Kohlehydrate. Die FEHLINGSche Lösung, welche Weinsäure als Lösungsmittel für das Kupferoxyd in alkalischer Lösung benutzt, hat den Nachteil, nicht haltbar zu sein. Nimmt man aber an Stelle dieser Säure nach SCHMIEDEBERG (*A. Pth.* 28. 363) Mannit, so bekommt man eine Lösung, die sich jahrelang — auch für Zwecke der quantitativen Zuckerbestimmung — völlig unverändert hält.

² B. 14. 327. — ³ B. 13. 639. — ⁴ Ann. 211. 229.

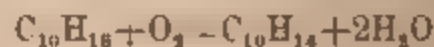
Weinsäure und Natron) und fugte so viel Wasser, daß beide Flüssigkeiten sich mischten. Hält man die Temperatur auf 50°, so ist die Oxydation rasch beendet. Sobald eine filtrierte Probe FEHLINGSche Lösung bei gelinder Wärme nicht mehr reduziert, wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Äther geschüttelt.

Kupferoxyd führt salzsaures Leukanilin, welches damit gemischt und auf 120—160° erhitzt wird, in Fuchsin über.¹ Weitere Verwendung scheint die Synthese organischer Verbindungen nicht geben zu haben.

Kupferoxydhydrat haben HABERMANN und KÖHLER in alkalischer und neutraler Lösung oft unter stündigem Kochen als Oxydationsmittel für die verschiedenen Zuckerarten verwendet. Galaktose lieferte dabei: Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Milchsäure, sowie nicht fest bestimmte andere Säuren.

Durch **trockne Oxydation** mit wasserfreiem **Kupfersulfat** führte BRÜHL² Menthol glatt in Cymol (Chromsäuremischung liefert Menthon, Permenthoxymenthylsäure neben Pimelinsäure und Fettsäuren). Erhitzt man beide Körper einige Stunden auf 250°, so entweicht beim Öffnen des Einschlußrohres schweflige Säure in Strömen, während Kupferoxyd mit einer Schicht durchtränkt zurückbleibt. Ist die Menge des angewandten Sulfats gering, so wird sogar die entstehende schweflige Säure noch weiter reduziert, so daß Schwefelwasserstoff und Schwefelkupfer gebildet werden. Das mit Kupferoxyd gemischte Öl war fast ganz mit Cymol Dampf flüchtig und erwies sich eben als Cymol Öl: $+O_2=C_{10}H_{14}+3H_2O$.

Ebenso erhielt er es,⁴ als er Menthen mit freiem Kupfersulfat auf 250° erhitzte, ziemlich gleichartig diesem.

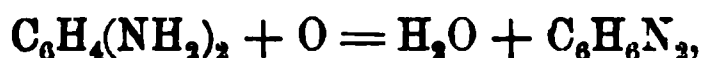


¹ D. R. P. 19484. — ² M. Ch. 5. 208. — ³ B. 24. 397.

⁴ B. 25. 143.

Im groſsen¹ wird mit dem Kupfersulfat etwa in folgender Art oxydiert. Möglichst reines Dimethylanilin wird behufs feinerer Verteilung mit viel trockenem Kochsalz oder Kreide,² ca. 50 % gepulvertem Kupfervitriol und ca. 20 % flüssigem (kresolhaltigem) Phenol 8—10 Stunden auf 50—60° erhitzt. Das Phenol wirkt vermutlich durch Übergang in Chinonderivate (Chloranil) sauerstoffübertragend. Aus dem Reaktionsprodukt wird Methylviolett dargestellt.

Der Sauerstoffgehalt der **Luft** vermag leicht oxydierbare Körper, wenn sie längere Zeit in offenen Gefäſsen stehen, selbst quantitativ in ihr Oxydationsprodukt überzuführen, wie aus den Versuchen BANDROWSKYS³ hervorgeht. Er oxydierte so in mäſsig verdünnten Lösungen salzsaures Paraphenylendiamin und Paraamidophenol. Bei ersterem verlief die Reaktion nach der Gleichung



und war die Ausbeute fast theoretisch. Viel schneller kam er allerdings zum Ziele, wenn er Sauerstoffgas durch die Lösung leitete, oder bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd.

GLASER⁴ hat das Diphenyldiacetylen, jene so merkwürdige Verbindung, die jetzt aus dem Phenylacetylenkupfer durch Kaliumferricyanid (siehe dort) erhalten wird, zuerst so dargestellt, daſs er diese Kupferverbindung mit alkoholischem Ammoniak bei Zutritt von Luft stark schüttelte, wobei sie zu Kupferoxyd und Diphenyldiacetylen oxydiert wurde.

Viel wichtiger als in den erwähnten Fällen ist die Luftoxydation geworden, seitdem HOFMANN⁵ die Eigenschaft der Alkohole, in Berührung mit Luft und Platin zu Aldehyden oxydiert zu werden, zur Darstellung des bis dahin unbekannten Formaldehyds verwertete, der auch heute noch allein nach dieser Methyde in gröſseren Mengen gewonnen werden kann.

¹ FRIEDLÄNDER, *Farbenfabrikat.* 33. — ² *D. R. P.* 32829.

³ *M. Ch.* 10. 124. — ⁴ *Ann.* 154. 150. — ⁵ *Ann.* 145. 358.

Er leitete Methylalkoholdämpfe mit Luft gemischt über eine glühende Platinspirale. Hierbei findet eine flammenlose Verbrennung desselben zu Formaldehyd statt, der in einem Kühler kondensiert wird. TOLLENS¹ hat dann die Apparate für den Zweck verbessert. V. LOEW² rührt die Beobachtung her, daß weit besser ein Platin oberflächlich oxydierter Kupferdraht wirken als ein Draht aus reinem Platin. Statt der früher gewinnbaren, höchstens 3½% haltenden Destillate brachte er es zu solchen von 15—20% ige Aldehydgehalt. Auf diese Art können übrigens nicht nur Alkohole, sondern auch Äther, Ester und Kohlenwasserstoffe, ja sogar Basen in Aldehyde übergeführt werden. So liefern Äthyläther und Essigsäureester Acetaldehyd, Toluol Benzaldehyd; Äthylamin gasförmig Acetaldehyd und Stickoxyd.

TOLLENS³ hat aber einige Monate später gezeigt, daß man bei Beibehaltung des Platins mit Hilfe von angedampftem Methylalkohol, durch den man die Luft leitet, in seinem Apparate⁴ 30—40% ige Formaldehydlösungen literweise in kurzer Zeit darstellen kann.

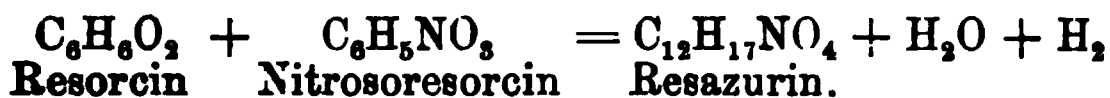
Mit dem durch Fällung erhaltenen **Mangansuperoxyd** oder dessen Hydrat oxydiert man meist saure Flüssigkeiten, z. B. schwefelsaure oder eisessigsäure Lösungen basischer Körper. Man fügt auch wohl natürliches Braunstein oder Hausmannit (Manganoxyduloxyd) zu.

NIETZKI⁵ löste gleiche Moleküle Mononitroresorcin und Resorcin kalt in Alkohol (auf 10 Teile Resorcin 15 Teile des letzteren) und suspendierte etwa 1 M. geschlemmtes Mangansuperoxyd in der Lösung. Unter Kühlung ließ er dann ca. 2 Mol. Schwefelsäure, vorher mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, hinzulaufen. Nach einiger Zeit nimmt die Flüssigkeit eine kirschrote Färbung an. Durch Fällung der filtrierten Lösung mit Wasser kommt man schließlich zum Resazurin.

¹ B. 16. 917. — ² J. pr. Ch. 141. 323. — ³ B. 19. 2133.

⁴ Abgebildet in „Landwirtschaftliche Versuchsstationen“, 29. 3.

⁵ B. 24. 3367.



Das **Natriumbichromat** hat vor dem Kaliumbichromat — von dem 1 Teil etwa 10 Teile Wasser bei 20° erfordert — den großen Vorzug, schon in 3 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich zu sein und kann deshalb in Lösung angewandt werden, ohne daß die Flüssigkeiten dadurch allzusehr verdünnt werden. Der Gehalt des käuflichen Salzes an Chromsäure ist aber nicht immer konstant, muß also, wenn nicht Farbenscheinungen bei der Oxydation ein Urteil, ob die zugesetzte Menge genügend ist, abgeben, analytisch bestimmt werden.

Solche Gehaltsbestimmung führt man nach KISSLING¹ durch Titration mit Ferroammonsulfatlösung unter Anwendung des Tüpfelverfahrens mit Ferricyankalium als Indikator aus. Der Gehalt pflegt von 88—92% an $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu schwanken, doch kommt auch solches mit nur 84% vor.

Die Konzentration des Oxydationsgemisches wählt man für gewöhnlich der für das Kaliumbichromat angegebenen entsprechend. Man befindet sich oft in der Lage, die Schwefelsäure der zu oxydierenden Substanz nicht in beliebiger Menge zusetzen zu können, ohne daß diese darunter leidet; deshalb giebt man eben meistens die von ihr nötige Menge zur Lösung des Natriumbichromates, und benutzt nun dieses Chromsäuregemisch.

Das Anilin oxydiert man nach NIETZKI² anstatt mittelst des früher von ihm eingeführten Kaliumbichromats³ mittelst des Natriumsalzes folgendermaßen zu Chinon:

Zu einem Gemisch von 1 Teil Anilin, 25 Teilen Wasser und 8 Teilen Schwefelsäure wird eine konzentrierte Lösung von Natriumbichromat unter guter Kühlung allmählich zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich bald dunkelgrün, gegen Ende der Operation tief blauschwarz. Nach furtherem Zusatz verschwindet der vorhandene Niederschlag zum größten Teil, und man erhält jetzt

¹ Ch. Z. 1891. 374. — ² B 19. 1468. — ³ Ann. 215. 127.

eine trübe braune Flüssigkeit, in welcher hauptsächlich Chinon neben Chinhydron suspendiert ist. Letzteres läßt sich durch weiteren Chromatzusatz zu Chinon oxydieren.

Für die Darstellung von Hydrochinon wird die Einleitung von schwefliger Säure alles reduziert, und die filtrierte Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Die direkte Ausschüttelung des Chinons ist, weil sich dabei leicht eine Emulsion bildet, kaum ausführbar. Das Hydrochinon löst man alsdann in möglichst wenig Wasser, fügt auf 1 Teil des ersteren etwa 2 Teile Schwefelsäure zu, und versetzt die Flüssigkeit so lange unter guter Kühlung mit Natriumbichromatlösung, bis sich das am Anfang ausgeschiedene Chinhydron in rein gelbes Chinon verwandelt hat. Man filtriert es direkt ab und schüttelt den Rest mit Äther aus. Ausbeute an Chinon aus Hydrochinon theoretisch.

Wenn die Temperatur des Oxydationsgemisches bei der Chinondarstellung aus Anilin auf $5-10^{\circ}$ gehalten wurde, konnte NIETZKI Ausbeuten bis zu 85% an rohem Hydrochinon erzielen. Später hat aber SCHNITER¹ durch eine kleine Abänderung die Ausbeute noch weiter steigern vermocht. Er setzte das Oxydationsmittel, welches ihm allerdings Kaliumbichromat diente, nacheinander in zwei Abschnitten zu und fügte, nachdem das erste Drittel eingetragen war, die letzten zwei Drittel nach 12–24stündigem Stehen zu. Nunmehr erhielt er aus 20 g Anilin 19 g Chinon, also etwa 86% der theoretischen Menge. So ist nunmehr das Chinon, welches die chemischen Fabriken, bevor es NIETZKI Anilin darstellen lehrte, einen Preis verzeichneten, dem des metallischen Goldes ziemlich nahe kam,² in Leichtigkeit in größeren Mengen zugänglich.

Das Chinon krystallisiert man nach HESSE³ am besten aus Petroläther um. Nach SARAUW⁴ soll man die gesättigte heiße Petrolätherlösung nach dem Filtrieren

¹ B. 20. 2283 — ² B. 10. 1934 — ³ Ann. 200. 240

⁴ Ann. 209. 99.

cht völlig erkalten lassen, da sonst auch weniger reine Substanz ausfällt, sondern die noch warme Mutterlauge von den schon bei geringer Abkühlung in reichlicher Menge ausgeschiedenen Chinonnadeln abgießen.

Beim Kaliumbichromat lernten wir schon eine Methode zur fast quantitativen Gewinnung der Naphtalsäure aus Acenaphten kennen. Auch hier ist trotzdem das Natriumbichromat vorzuziehen, weil die Oxydation sich mit ihm viel schneller vollenden läßt und direkt ein reineres Produkt liefert. Die Ausbeuten sind nur wenig geringer: 18—29 g Säureanhydrid aus 25 g Kohlenwasserstoff. Es ist aber nach GRÄBE und GFELLER¹ erforderlichlich anfangs sehr vorsichtig zu arbeiten, da sonst die Oxydation zu heftig wird. 25 g Acenaphten werden in 300 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit bis auf 80° fügt man anfangs sehr allmählich unter Rühren oder Schütteln 170—175 g grob gepulvertes Natriumbichromat hinzu, und zwar mit der Vorsicht, daß die Temperatur nur bis 35° steigt. Läßt die Reaktion nach, so giebt man das Bichromat schneller zu, erwärmt schließlich auf dem Wasserbade, und mit den erwähnten Mengen sind diese Operationen ungefähr in 1 Stunde vollendet. Man erhitzt nun noch 2 Stunden im Ölbade am Rückflußkühler, worauf man den Kolbeninhalt in warmes Wasser gießt und den körnigen Niederschlag an der Pumpe absaugt. Beim Erwärmen mit 400 ccm Natronlauge von 5% Gehalt löst er sich in dieser. Ein merklicher Rückstand (unangegriffenes Ausgangsmaterial) wäre in gleicher Weise nochmals zu oxydieren.

Auch die Phtalsäure, von der man noch meistens angegeben findet, daß sie aus Tetrachlornaphtalin durch Oxydation mit Salpetersäure gewonnen wird, wird jetzt nach LÜDDENS² durch Oxydation von Naphtalin oder Naphtalinsulfosäure mit diesem Chromsäuregemisch (Natriumbichromat und Schwefelsäure) im großen dargestellt.

¹ B. 25. 653. — ² Ch. Z. 1891. 585.

Natriumnitrit ist ein nicht häufig gebrauchtes für manche Zwecke, wie NOLTING gefunden hat, passendes Oxydationsmittel. NIETZKI und STEIN kamen mit ihm vom Pyrogallol zum Purpurogallin, die Ausbeute besser als nach irgend einem anderen Verfahren war, als sie in eine mit Essigsäure angesäuerte Pyrogallollösung unter guter Kühlung so lange Natriumnitritlösung einfließen ließen, als Stickstoffentwicklung erfolgte. Der ausfallende Körper wird unter Kohlezusatz umkrystallisiert.

Einige Jahre früher hat BERNTHSEN² mit diesem Mittel das Methylhydrophenylacridin behandelt. Auf dasselbe in alkoholischer Lösung salpetriges Natrium und Salzsäure wirken ließ, änderte die Reaktion sofort die Farbe, und nach dem Verjagen des Alkohols, Lösen in Wasser und Fällen mit Alkali erhielt er das Methylphenylacridiniumoxydhydrat. Mithin ist die Methylgruppe bei der Oxydation der Verbindung erhalten geblieben, ein Fall, für den kein analoges Beispiel bekannt ist.

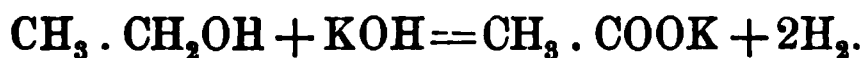
Das jetzt leicht zugänglich gewordene **Natrium-superoxyd** hat für die Oxydation organischer Körper noch kaum Verwendung gefunden.

Nachdem DUMAS und STAS auf rein theoretischen Wege³ zu der Überzeugung gekommen waren, daß Alkohol unter dem Einfluß von Alkalien sich in Sauerstoff des Wassers bemächtigen muß, um Essigsäure zu bilden, fanden sie als geeignetstes Alkali für diesen Zweck den von ihnen zuerst dargestellten **Natron**, der nach ihnen so bereitet wird, daß man gleiche Teile zum Rotglühen erhitzten Kaliumhydroxyds und pulverisierten Ätzkalks mengt. Dieses heiß zubereitete Gemisch wird nach dem Erkalten sehr hart und läßt sich leicht pulverisieren.

Begießt man ein solches Gemenge mit absolutem Alkohol, so verbindet es sich sogleich mit ihm. Sobald ein Überschuß verjagt man im Wasserbade und hat

¹ B. 20. 1278. ² B. 16. 1817 — ³ Ann 35 133

nen festen, aus Kalk, Kali und Alkohol bestehenden Rückstand. Erwärmt man diesen unter Luftabschluß im Glasrohr, so tritt ohne Schmelzung oder Schwärzung reichliche Gasentwicklung ein, welches Gas Wasserstoff ist, während aus dem Rückstand die Essigsäure durch stärkere Säuren abgeschieden werden kann.



BRODIE kam mit Hülfe des Verfahrens vom Cerylalkohol zur Cerotinsäure und vom Myricylalkohol zur Melissinsäure.¹

HELL² hat dann eine quantitative Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts und der Atomigkeit höherer Fettalkohole auf dieser Oxydationsmethode begründet. Die Menge des beim Erhitzen des Fettalkohols mit Natronkalk entwickelten Wasserstoffes ist natürlich abhängig von dem Molekulargewicht des ersteren; bei gleicher absoluter Menge wird also der Alkohol mit dem größeren Molekulargewicht eine geringere Wasserstoffmenge liefern, als der mit dem kleineren Molekulargewicht. Da nun Alkohole und Aldehyde von gleichem Kohlenstoffgehalt beim Schmelzen mit Kalihydrat dieselbe Säure liefern, das entwickelte Wasserstoffvolum aber bei ersteren doppelt so groß sein muß, so kann man zugleich auf diese Art entscheiden, ob ein hochmolekularer Körper, bei dem die gewöhnlich brauchbaren Unterscheidungsmittel nicht mehr anwendbar sind, in diese oder jene Reihe gehört.

Später hat LIEBERMANN³ sich auf diese Art Aufschluß über den Coccerylalkohol verschaffen wollen, doch verlief die Oxydation auf diesem Wege ganz unregelmäßig, während er mittelst einer Lösung von Chromsäure in Eisessig zu einer wohl charakterisierten Säure kam.

Das **Nitrobenzol** als Oxydationsmittel ist durch den COUPIERSchen Fuchsinprozeß sehr bekannt geworden; jene Darstellung beruht darauf, daß eine Mischung von Anilin und Toluidin, Nitrobenzol und -toluol unter Zusatz von

¹ Ann. 71. 149. — ² Ann. 223. 269. — ³ B. 20. 962.

etwas Salzsäure nebst wenigen Prozenten Chlorzink oder Eisenchlorür auf $180-190^{\circ}$ erhitzt wird. Die Ausbeute an Fuchsin ist nicht viel von der nach dem älteren Arsen säureverfahren (etwa 38%) verschieden, aber es hat den großen Vorzug der Ersparnis des Arbeitens mit jener giftigen Substanz.

Zu Oxydationen im Laboratorium hat es selten gedient. LELLMANN und GELLER¹ erhitzen 5 g Piperidin mit 22 g Nitrobenzol während 4 Stunden im Einschlußrohr auf $250-260^{\circ}$ und kamen so zum Pyridin, doch war die Ausbeute nicht befriedigend.

Die Einwirkung des **Ozons** auf organische Körper ist schon lange untersucht worden². Da bei derselben meist Körper von einer sonst kaum in dem Maße bekannten Neigung zu außerordentlich heftigen Explosionen erhalten werden, ist bei derartigen Versuchen mit der aller größten Vorsicht zu verfahren. HOUZEAU und RENARD³ haben aus dem Benzol einen solchen Körper, den sie Ozobenzol nennen, erhalten. NENCKI und GIACOSA⁴ haben auf diesem Wege auch Phenol, allerdings nur in Milligrammen, aus Benzol gewinnen können, und BERTHELOT⁵ berichtet von einer außerordentlich explosiven Flüssigkeit, die er durch Einwirkung von Ozon auf absoluten Äther erhielt.

Im Gegensatz zu dem eben Mitgeteilten fand LEEDS⁶, daß bei der Oxydation von Benzol durch Ozon nur Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure nebst einem schwarzen amorphen Körper, aber kein Ozobenzol erhalten werde. Er stellte auch Untersuchungen über die Wirkung des nascierenden Sauerstoffes, den er durch die Einwirkung von oberflächlich mit Wasser überhossenem Phosphor auf Luft bei gewöhnlicher Temperatur erhielt, an. Ist kein Benzol zugegen, so wird Ozon gebildet; fügt man aber solches zu, so verschwindet die Ozonreaktion; im Sonnenlicht bilden sich dann Phenol und Oxalsäure. Im zerstreuten Tageslicht entsteht Oxal-

¹ B. 21. 1921. — ² Ann. 125. 207. — ³ Cr. 76. 572.

⁴ Z. 4. 340. — ⁵ Cr. 92. 895. — ⁶ B. 14. 975.

re, aber kein Phenol. (Über die aktivste Form des Sauerstoffes siehe Seite 278.)

Das **Platinchlorid** wird seiner Kostspieligkeit halber sehr selten zur Oxydation verwendet. Platinschwarz auf platinierter Asbest unterstützten bekanntlich die Wirkung des Luft- oder freien Sauerstoffes (siehe dort), aber ebensogut zeigen auch andere Elemente in ihrer Gegenwart eine erhöhte Umsetzungsfähigkeit. So teilt von DEBUS¹ mit, daß Blausäure und Wasserstoff, über Platinschwarz geleitet, Methylamin liefern. $\text{HCN} + \text{H}_2 = \text{I}_3 \cdot \text{NH}_2$).

SCHMIDT und WILHELM² lösten je 5 g Hydrastin in stark salzsäurehaltigem Wasser, versetzten die Lösung mit einem Überschuss von Platinchlorid und kochten 6 Stunden im Rückflusskühler. Allmählich färbte sich die Lösung dunkelrot. Nach Filtration von etwas metallischem Platin niederschlug sich beim Erkalten und dann weiter nach dem Abdampfen weißse Nadeln von Opiansäure und Krystalle des Platindoppelsalzes aus, deren Trennung leicht durch Schmelzen zu bewerkstelligen ist. Das Doppelsalz erwies sich als Hydrastininplatinchlorür $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_2$.

Nach DULLO³ kann man übrigens Platin ohne jeden schwarzen Rückstand und selbst in bedeutenden Mengen verhältnismäßig kurzer Zeit in Lösung bringen, wenn man den Druck, unter dem das Königswasser kocht, vermindert. Man bewerkstelligt das am besten dadurch, daß man die Lösung in einem Kolben vornimmt, den man mit einem gebogenen Glasrohr verschließt, dessen längerer Winkel etwa 1 m tief in Wasser taucht. Die Dämpfe der Säure überwinden wohl noch diesen Druck, trotzdem tritt aber die Lösung in kurzer Zeit ohne Rückstand in Lösung.

Quecksilberacetat eignet sich nach TAFEL⁴ für die Überführung von Derivaten des Piperidins und Tetrahydrochinolins in die entsprechenden Pyridin- und Chinolin-kömmlinge. So liefert Tetrahydrochinolin selbst mit

¹ Ann. 128. 200. — ² Ar. 1888. 350. — ³ J. pr. Ch. 78. 370.

⁴ B. 25. 1619.

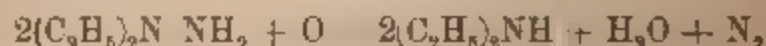
einer Lösung von ihm, im Rohr auf 150° erhitzt, Abscheidung metallischen Quecksilbers glatt Ob (siehe auch beim Silberacetat).

Quecksilberchlorid wird für die Darstellung Fuchsin schmelzen im Laboratorium von GOLDBERG besonders empfohlen. Er erhitzte z. B. ein Gemenge 1 Mol. Paratoluidin mit etwas mehr als 2 Mol. A mit der theoretischen Menge unseres Reagens während 1½ Stunden im Ölbad auf 180–200° und erhielt neben dem Fuchsin fast gar keine kohligen amor Substanzen, welche beim Arsensäure- und den üb Verfahren nach ihm stets auftreten.

Quecksilbernitrat ist von GERBER und K ebenfalls für die Fuchsin schmelze als Oxydations empfohlen worden.

Gelbes und rotes **Quecksilberoxyd** sind oft verwe Oxydationsmittel.

E FISCHER¹ setzte zu einer kalten wässerigen L des Diäthylhydrazins allmählich gelbes Quecksilber bis dieses nicht mehr reduziert wurde, wobei die L sich unter Abscheidung eines Öles trübte, welches den Quecksilberverbindungen mechanisch aufgenommen wurde. Nach dem Filtrieren wurde es den Quecksilberverbindungen durch Alkohol entzogen. Während Diäthylhydrazin durch FEHLINGSche Lösung größt nach der Gleichung



zu Diäthylamin und Stickstoff oxydiert worden war, das schon in der Kälte energisch wirkende gelbe Quecksilberoxyd es in das Tetraäthyltetrazon



übergeführt.

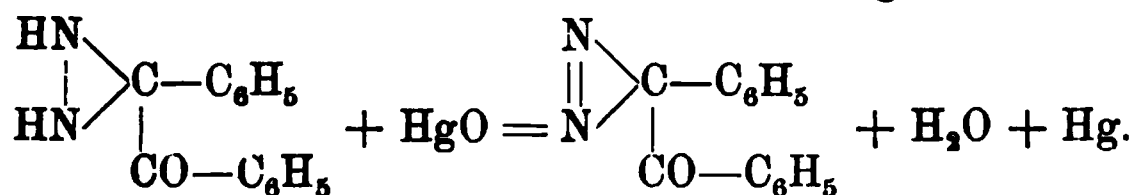
HEFFTER² kochte eine 10%ige Glukoselosung lange mit gelbem Quecksilberoxyd, bis nichts mehr reduziert wurde, worauf vom reduzierten Quecksilber

¹ B. 24. 3553. — ² J. B. 1860. 720. — ³ B. 11. 2209.
B. 22 1049

Quecksilberoxydul heiß abfiltriert wurde. Beim Erkalten schieden sich Krystalle des Quecksilberoxydulsalzes der Glukonsäure in sehr befriedigender Ausbeute ab.

Von BÖRNSTEIN und HERZFELD¹ rührt die Beobachtung her, daß eine wässrige Lävuloselösung, welche mit rotem Quecksilberoxyd ohne angegriffen zu werden, zum Sieden erhitzt werden kann, sofort oxydiert wird, wenn auch nur eine kleine Menge reinen Barythydrats in die Lösung gebracht wird. Die rote Farbe des Quecksilberoxyds schlägt dann sofort in die schwarze des Oxyduls um. Man setzt bei diesem Verfahren passend abwechselnd rotes Oxyd und Barytwasser zu. Dabei wird die Lävulose ziemlich glatt zur Trioxybuttersäure und Glykolsäure oxydiert. HERZFELD² hat diese Art der Oxydation dann auch auf die Glukose übertragen und vorwiegend Glukonsäure erhalten.

CURTIUS³ erhielt Monoketazobenzil durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Monohydrazobenzil beim Schütteln einer kalten Benzollösung des letzteren mit ihm außerordentlich leicht und in berechneter Menge.



Als FISCHER und HEPP⁴ Tetraanilidonaphtalin in benzolischer Lösung mit Quecksilberoxyd kochten, erhielten sie komplizierte Oxydationsprodukte.

Die **salpetrige Säure**, welche man durch Erwärmen von Arsenigsäureanhydrid mit ca. 50%iger Salpetersäure wohl am besten darstellt (siehe Seite 248), ist ein viel brauchbareres Oxydationsmittel als im allgemeinen angenommen wird. Dazu mag beitragen, daß, wie schon LENSSEN⁵ bei seiner Untersuchung über für Titrimethoden verwendbare Oxydationsmittel mitteilt, man es nicht in der Gewalt hat die Säure zu NO, N₂O oder N zu reduzieren, dies vielmehr von der Temperatur, Zeit der Einwirkung etc. abhängt.

¹ B. 18. 3354. — ² Ann. 245. 27. — ³ B. 22. 2162.

⁴ Ann. 256. 252. — ⁵ J. pr. Ch. 82. 307.

Sie ist ein sehr mildes Oxydationsmittel. BENEDY und HÜBEL¹ haben Dinitrosoresorcin (welches durch verdünnte Salpetersäure sofort in Trinitrosoresorcin, das Kaliumpermanganat und Kaliumferricyanid völlig verbrannt wird) in 10 Teilen Äther aufgeschwemmt und ihm, — nachdem sie salpetrige Säure, bis sich alles gelöst hatte, eingeleitet und durch Waschen mit Wasser die der Reaktion entstandene Salpetersäure entfernt hatten, das gesuchte Oxydationsprodukt, das Dinitrosoresorcin, erhalten.

Hydrokollidindikarbonsäureester wird durch Salpetersäure z. B. fast völlig zerstört, während Kaliumpermanganat sogleich zur Lutidintrikarbonsäure führt. Übergießt man den Ester nach HANTZSCH² mit der annähernd gleichen Gewichtsmenge Alkohol und leitet in dieses durch Wasser gekühlte Gemisch salpetrige Säure so lange ein, bis sich eine Probe in verdünnter Salzsäure klar löst, so verläuft auch hier der Prozeß unter starker Wärmeentwicklung, so daß die anfangs nicht gelöste Substanz vollkommen vom Alkohol aufgenommen wird. Aber nach Verjagung dieses wird durch Zugabe von Natriumkarbonat bis zu stark alkalischen Reaktion der bei der Oxydation entstandene Kollidindikarbonsäureester als ein nach dem Trocknen sofort konstant siedendes Öl abgeschieden. Die Ausbeute ist quantitativ.

Nach WALLACH³ löst sich salpetrige Säure reichlich in Chloral auf. Hat die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen, so schließt man sie in ein Rohr ein und erwärmt etwa 1 Stunde im Wasserbade. Des starken Druckes halber darf man die Röhren nur mit wenig Substanz beschicken. Nach dem Öffnen derselben erstarrt der Inhalt, wenn die Menge der eingeleiteten salpetrigen Säure genügend war, sofort zu Krystallen von Trichloressigsäure, die durch schnelles Abpressen rein erhalten wird. Vielleicht läßt sich eine derartig glatte Oxydation mittelst salpetriger Säure auch in anderen Fällen anwenden z. B. bei der Oxydation anderer halogenfreier Aldehyde.

¹ M. Ch. 2 323. — ² Ann. 215 21. — ³ B 5, 256.

ie bisher durch Silberoxyd oder den Einfluß des gasförmigen Sauerstoffes bewirkt wird.

BECKMANN¹ oxydierte mit sehr guter Ausbeute und ohne viele Nebenprodukte α - und β -Benzildioxim so, als er sie in eine ätherische Lösung von salpetriger Säure eintrug.

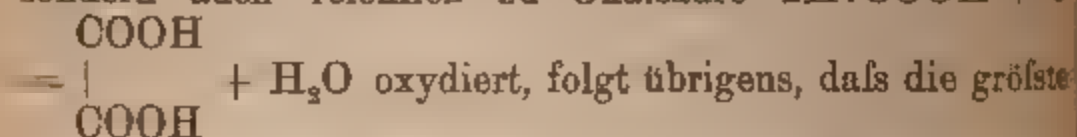
Die Oxydationen mit **Salpetersäure** werden in herkömmlicher Weise meistens durch anhaltendes, oft mehrtägiges Kochen mit einer mehr oder weniger verdünnten Säure und in der Regel auch mit einem großen Überschuß dieses Oxydationsmittels ausgeführt. Dazu bemerkt KRAFFT,² daß infolgedessen zuletzt nicht nur primäre Produkte, sondern — manchmal sogar in vorwiegender Menge — aus diesen durch weitergehende Einwirkung gebildete sekundäre Körper vorhanden sind. Wie KRAFFT sich in einer größeren Anzahl von Fällen überzeugt hat, ist es deshalb oft vorteilhafter derartige Oxydationen so zu bewerkstelligen, daß man unter fortwährender Kühlung bei 0° bis +10° die zu oxydierende Substanz langsam in das gleiche bis dreifache Gewicht reiner Salpetersäure (ca. 1,5 spez. Gew.) — es handelt sich hierbei um Körper der aliphatischen Reihe, aromatische werden bekanntlich unter diesen Bedingungen nitriert werden — einträgt, und das Gemisch, nachdem die erste Reaktionsphase ganz beendet scheint, sehr langsam auf ca. 50° erwärmt. Der Verlauf der Reaktion giebt sich dann häufig schon äußerlich, beispielsweise durch Nachlassen des Aufschäumens oder Verschwindens gefärbter Zwischenprodukte, zu erkennen; die Operation, die freilich stets mit Vorsicht zu leiten ist, nimmt aber nur wenige Stunden in Anspruch, und die Bildung von Nebenprodukten beschränkt sich meist auf ein Minimum.

Steht eine leicht ausführbare Reaktion zur Erkennung von noch unangegriffenem Ausgangsmaterial zu Gebote, so wird man diese natürlich benutzen.

Als SCHMIEDEBERG und MEYER³ Kampfoglykuronsäure mit verdünnter Salpetersäure durch Erwärmen am Rückfluß-

¹ B. 22. 1594 — ² B. 21. 2735. — ³ Z. 3. 444.

kühler oxydierten, bestimmten sie z. B. mit Hilfe der Eigenschaft jener Säure, alkalische Kupferlösung zu reduzieren, genau den Punkt, wo sie gänzlich in andere Produkte übergegangen war. Nachdem sie alsdann den größten Teil der Salpetersäure neutralisiert hatten, destillierten sie zur Gewinnung flüchtiger Säuren unter wiederholter Zugabe von Wasser. Das Destillat neutralisierten sie mit Kalk, schüttelten ein wenig mit übergegangenes Kampferol mit Äther aus, reduzierten die in der Flüssigkeit enthaltene Salpetersäure, um sie trennen zu können, mit Kali und Zinkstaub zu Ammoniak und gewannen schliesslich Ameisensäure, als sie die filtrierte mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung wiederum destillierten. Die Ameisensäure identifizierten sie in Form ihres Bleisalzes. Aus der Beobachtung BALLOS,¹ dass Salpetersäure in der Wärme nicht nur die Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser, sondern auch reichlich zu Oxalsäure $2\text{H}.\text{COOH} + \text{O}$



Vorsicht nötig ist, um nach Salpetersäureoxydationen das Vorhandensein ersterer überhaupt zu konstatieren.

SIEGFRIED² bedient sich des Bleioxydhydrats zur vollständigen Eliminierung der Salpetersäure aus Oxydationsgemischen. Die Entsäuerung geschieht leicht und vollständig, wenn das kalt gefällte und sehr sorgfältig ausgewaschene Bleioxydhydrat unter Wasser, in dem es sich zum Teil kolloid löst, aufbewahrt ist. Sogar in der Kälte schon findet, wenn man es in grossem Überschuss verwendet, die Bildung der völlig unlöslichen basisch salpetersauren Salze statt, so dass sie auch da, wo durch Kochen der infolge von gelöstem Bleioxydhydrat basischen Lösung Zersetzung zu befürchten ist, auf diesem Wege vollständig entfernt werden kann. Das Filtrat wird schliesslich durch Schwefelwasserstoff entbleit.

Sehr schwer oxydierbare Substanzen erhitzt man auch mit Salpetersäure im Einschlussrohr. Sulfoxyde gehen

¹ B. 17. 9. — ² B. 24. 421.

. B. im Einschlußrohr mit rauchender Salpetersäure längere Zeit, auf 100° erhitzt, recht glatt in Sulfone über $(C_2H_5)_2SO + O = (C_2H_5)_2SO_2$. Aromatische Substanzen mit aliphatischen Seitenketten wird man für Oxydationszwecke meist mit verdünnter Salpetersäure, wenn man sich hier für diesen Zweck bedienen will, kochen müssen, um eben die Nitrifizierung möglichst auszuschließen.

Von DEBUS¹ rührt die Methode her, die Salpetersäure und die zu oxydierende Flüssigkeit vorsichtig über oder untereinander zu schichten, um eine gemäßigte Oxydation zu erzielen. 1 Teil Glycerin wird z. B. in einem Glaszylinder mit etwas mehr als seinem gleichen Volum Wasser gemischt, und unter diese Flüssigkeit mittelst eines ausgezogenen Trichters 1 Teil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 fließen gelassen. Die zwei Schichten von Salpetersäure und Glycerin mischen sich allmählich, nehmen eine blaue Färbung an, und das Glycerin wird oxydiert. Nach ihm braucht diese Reaktion 5—6 Tage Zeit. Spätere Untersuchungen haben ergeben, daß Sonnenlicht nicht nur die Reaktion insofern günstig beeinflusst, als die Ausbeute besser wird, sondern daß sie unter dieser Bedingung auch schon nach 12 Stunden beendet ist. Man kommt so zur Glycerinsäure als Oxydationsprodukt $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH + O_2 = CH_2OH \cdot CHOH \cdot COOH + H_2O$, während, wenn man Glycerin und Salpetersäure direkt miteinander mischt, nach den älteren Erfahrungen die Oxydation sogleich bis zur Bildung von Oxalsäure neben sehr wenig Glycerinsäure fortschreitet. Die ausgezeichneten Arbeiten von E. FISCHER und TAFEL,² die nunmehr zur Herstellung künstlicher Zucker geführt haben, haben aber gelehrt, daß dabei als Zwischenprodukte Aldehyde oder Ketone entstehen, welche aus Mangel an geeigneten Methoden nicht beobachtet, geschweige denn isoliert werden konnten. Sie schieden sie bekanntlich durch Phenylhydrazinzusatz als Osazone ab.

Sehr merkwürdig ist, daß, wie V. MEYER und WACHTER³ kürzlich mitteilten, wenn man Orthojodbenzoësäure in

¹ Ann. 106. 80. — ² B. 20. 1089. — ³ B. 25. 2632.

rauchender Salpetersäure löst, zur Vollendung der Reaktion einige Minuten kocht und nach dem Erkalten in Wasser gießt, eine Säure ausfällt, die sich als Jodosobenzoessäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{J}=\text{O})\text{COOH}$ erweist. Auch Jodosobenzol und Jodbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}_2$ sind von WILLGERODT¹ bereits dargestellt.

Aus den bei der Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen stark sauren Flüssigkeiten scheiden sich durch die Einwirkung des Sauerstoffs entstandenen Körper entweder als solche häufig direkt oder nach Zugabe von Wasser ab, auch sucht man sie aus der mit Wasser verdünnten Lösung auszuschütteln. Da es sich meist um auf diesem Wege gebildete Säuren handelt, wird man auch als unlösliches Salz zu fällen sehen — die infolge des Zusatzes von Basen nebenbei entstehenden salpetersauren Salze sind bekanntlich alle löslich — oder, falls ein solches nicht zu finden ist, die Salze durch Kristallisation zu trennen versuchen.

Abgesehen von den bereits angegebenen Methoden zur Entfernung der Salpetersäure, kann man diese auch nach reichlichem Verdünnen und zeitweiser erneuter Zugabe von Wasser oder Alkohol, um zu starke Konzentration der Säure zu verhindern, auf dem Wasserbade verjagen (Siehe auch Seite 343.)

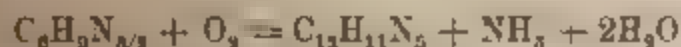
Mit **Sauerstoff**² oxydiert man so, daß man ihn durch die betreffende Flüssigkeit leitet. MÜLLER³ löste z. B. 10 g salzsaures Triamidobenzol mit ca. 18 g Natrium

¹ B. 26 358.

² Nach BAUMANN (*Zeitschr angew Chem* 1890 79) entwickelt man Sauerstoff in folgender Art aus dem Kippschen Apparat. Die mittlere Kugel füllt man fast ganz mit erbsengroßen Stücken möglichst hochprozentigen Braunsteins, und, um sein Hinunterfallen zu verhindern, bringt man vor dem Einfüllen in die Kugel einen Kautschukring, der mit langfaserigem Asbest bedeckt wird. Die zur Entwicklung dienende Flüssigkeit erhält man, indem man in 1 l des käuflichen Wasserstoffsuperoxyds unter Abkühlen allmählich 150 ccm Schwefelsäure einträgt. Nach BAUMANN (*M Ch* 13 280) entwickelt man völlig stickstofffreien Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd und Kalumbichromat.

³ B. 22. 857.

stat in 200 cem Wasser, erwärmte die Lösung schwach und leitete 2—3 Stunden Sauerstoffgas durch. Nach der Fällung



hatte sich wahrscheinlich Triamidophenazin gebildet.

MICHAELIS und LAMPE¹ teilen mit, daß, wenn man Phenylpyrazolidin auf ein Uhrglas bringt, es nach einigen Stunden in das um 2 Wasserstoffatome ärmere Phenylpyrazolin übergegangen ist.

Die Wirksamkeit des Sauerstoffes wird sehr erhöht, wenn man der zu oxydierenden Flüssigkeit Platinschwarz setzt. So oxydierte GRIMAUZ² auf diese Art Glycerin und kam zu einer Kupferlösung reduzierenden Flüssigkeit, hatte also, wie es die Arbeiten von FISCHER und WEL zeigen, auf diese Art das Glycerin zum Glycerinaldehyd oxydiert. Auch DEMOLE und DÜRR haben nach dieser Methode Oxydationsversuche gemacht.³

Platinschwarz von großer katalytischer Kraft stellt man nach LOEW⁴ in folgender Art dar:

50 g Platinchlorid werden mit Wasser zu 50–60 cem Flüssigkeit gelöst, dann mit 70 cem eines 40–45%igen Formaldehyds gemischt, und dieser Mischung werden allmählich und unter guter Kühlung 50 g Ätznatron, gelöst in gleichen Gewicht Wasser, zugefügt. Der größte Teil des Metalls wird sofort abgeschieden. Filtriert man nach 2 Stunden an der Saugpumpe ab, so geht eine gelbliche Lösung durchs Filter, die beim Kochen noch etwas Metall abscheidet. Wenn aber der größte Teil der Salze (Natriumchlorid und Natriumformiat) ausgewaschen ist, so läuft eine schwarze Flüssigkeit ab, indem von dem äußerst feinsten Schlamme sich etwas zu lösen beginnt. Man unterbricht deshalb das Auswaschen, bis ein sich in dem Schlamme einstellender Oxydationsprozeß beendet ist, worauf das Filtrat farblos abläuft. Der abgesaugte schwarze Schlamm beginnt nämlich, noch feucht auf dem Filter, bald lebhaft Sauerstoff zu absorbieren, und unter

¹ B. 24 3739. ² B. Par. 45. 481. — ³ B. 11. 315 u. 1302

⁴ B. 23. 289.

mehrere Stunden andauerndem Geräusch brechen an vielen Stellen kleine Gasblasen hervor. Auf feinen Schlamm wird während dieser Zeit eine poröse Masse, welche bis zur Entfernung jeder Natriumchlorid — auf dessen Schädlichkeit DOBEREINER speziell hingewiesen hat — gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet wird.

Platinierten Asbest für Oxydationszwecke stellt nach WEIDEL¹ durch inniges Vermischen von 1 Asbest mit 80 g Platinschwarz dar. Nach TISCHTSCHOW² soll er aber nicht zu viel Platin enthalten und grauer, nicht schwarzer Farbe sein, und LUNGE³ an, daß das für die Gewinnung von Schwefelsäure aus SO_3 aus schwefliger Säure und Sauerstoff $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ der Technik verwendete Material nur 8% Platin enthalten soll. Vielleicht ist der von ZULKOWSKI und LEPÉZ⁴ empfohlene platinierte Quarz noch besser verwendbar.

Man hat auch nach Art der Chlorüberträger Stoffüberträger. Am wirksamsten scheint in dieser Beziehung, wie LOEWS⁵ Versuche beweisen, eine Lösung von Kupferoxydammoniak zu sein. Namentlich stickstoffhaltige Körper, welche diesem Reagens zugesetzt werden, erleiden beim darauf erfolgenden Schütteln mit Luft erhebliche Veränderungen.

1 g Harnsäure wurde mit der zur Bildung der neutralen Salze nötigen Menge Kalilauge versetzt und in 100 ccm Kupferoxydammoniak mehrere Tage unter lindem Erwärmen mit öfters erneuter Luft geschüttelt. Die eingeeengte Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisiert (eine saure Reaktion muß wegen der sich bildenden Nitrits auf das sorgfältigste vermieden werden) und nach dem Verdunsten zur Trockene mit Alkohol ausgezogen. Dieser nahm Harnstoff und eine erhebliche Menge Oxalsäure auf. Amidoessigsäure und Bernsteinsäure werden vom Reagens unter Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure angegriffen.

¹ M. Ch. 8. 121 — ² B. 20. R. 704.

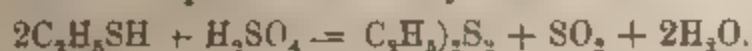
³ Sodaindustrie, Braunschweig 1879. 1. 601.

⁴ M. Ch. 5. 538 — ⁵ J. pr. Ch. 126. 300.

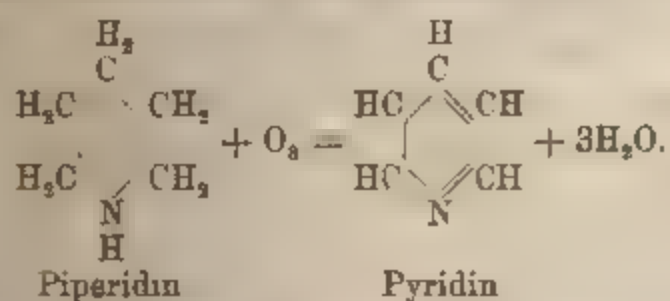
Unter den von L. MEYER¹ auf ihre Eigenschaft als Sauerstoffüberträger untersuchten Salzlösungen erwies sich das Manganoxydulsulfat als die wirksamste.

Konzentrierte sowohl als rauchende **Schwefelsäure** ist bei widerstandsfähigen Körpern recht brauchbare und gute Oxydationsmittel, da man bei hohen Temperaturen ohne Einschlußrohr arbeiten kann.

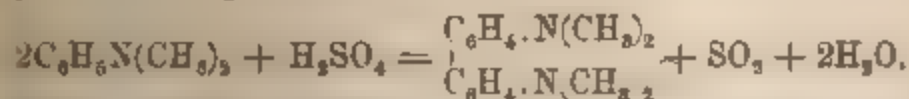
Schon ERLÉNMEYER und LISENKO² kamen mit ihrer Hilfe vom Merkaptan zum Äthyldisulfid.



KÖNIGS³ ermöglichte die langgesuchte Überführung des Piperidins in Pyridin dadurch, daß er 10 g Piperidin in überschüssiger Schwefelsäure etwa 7 Stunden auf 100° erhitzte. Während des Prozesses findet eine ruhige Entwicklung von schwefliger Säure statt, das Produkt schäumt sich, scheidet aber keine Kohle ab.



Als MICHLER und PATTINSON⁴ Dimethylanilin mit dem 3—4fachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure 24 Stunden auf 180—210° erhitzen, hatte sich unter gleichzeitigem Entweichen von schwefliger Säure Tetraäthylbenzidin gebildet.



Außerordentlich wichtig (bisher allerdings nur technisch) wurde dann die Beobachtung SCHMIDTS,⁵ daß, wenn man Körper der Anthracenreihe, darunter sogar Anthrachinon selbst, mit einem großen Überschuss von rauchender Schwefelsäure von 70—85% Anhydridgehalt

¹ B. 20. 3058. — ² J. B. 1861 590. — ³ B. 12 2342.

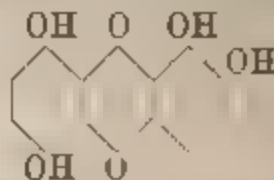
⁴ B. 14. 2162. — ⁵ J. pr. Ch. 151. 238.

bei niedriger Temperatur behandelt, man keine Sulfosäuren sondern Oxydationsprodukte erhält.

Läßt man auf einen Teil trockenen Alizarin

also des Bioxyanthrachinons

nach ihm 10 oder besser noch mehr Teile Oleum von 70—80% Gehalt an SO_3 bei Temperaturen zwischen 25—50° 1—4 Tage lang einwirken und gießt darauf die Schmelze auf Eis, so erhält man einen orangegelben in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher allen seinen Eigenschaften nach aus dem neutralen Schwefelsäureester des gebildeten neuen Farbstoffes besteht und unter gewissen Bedingungen krystallisiert erhalten werden kann. Dieser neutrale Schwefelsäureester lost sich in Kali- oder Natronlauge. Beim Ansäuern seiner Lösung fällt er aber nicht mehr aus, sondern man erhält eine tiefbraungelbe klare Lösung, welche beim Kochen einen reichlichen Niederschlag des Endproduktes — das Alizarinbordeaux — ausscheidet. Die Ausbeute ist fast die theoretische. Aus den Untersuchungen GATTERMANN'S folgt, daß dieser Farbstoff Tetraoxyanthrachinon von folgender Konstitution, also um 2 Sauerstoffatome reicher als sein Ausgangsmaterial ist, und daß er keine Sulfogruppen enthält;



und läßt man auf ihn¹ gewöhnliche Schwefelsäure bei 200° oder auf Anthrachinon Schwefelsäureanhydrid bei ca. 30° einwirken, so erhält man dunkelgrüne Krystalle des Hexaoxyanthrachinons. Immer wirkt also die Schwefelsäure in dieser Körperklasse unter diesen Bedingungen als Oxydationsmittel.

Im Silberacetat hat TAFEL² ein sehr brauchbares Mittel zur Überführung von Piperidin- und Tetra-

¹ *J. pr. Ch.* 151. 250; siehe auch *B.* 24. 3067. — ² *B.* 25. 1631.

Brochinolinderivaten in die entsprechenden Pyridin- und Chinolinderivate aufgefunden. 2.5 g reines Piperidin wurden in 25 cem 10%iger Essigsäure gelöst und mit 0.5 g Silberacetat in einer Röhre von Kaliglas 4 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entweicht Kohlensäure, an Stelle des Silberacetats ist ein grauer Silberschwamm vorhanden, und die Flüssigkeit ist braun gefärbt. Sie wird filtriert, das Silber mit wenig Wasser gewaschen, das Filtrat mit viel festem Kali versetzt und direkt destilliert. Es geht ein noch piperidinhaltiges Pyridin über. In gleicher Weise erhielt er Conyryn aus Conin.

Mit **Silbernitrat**¹ oxydierte BLADIN Äthyliden-dicyanphenylhydrazin, indem er es in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Silbernitratlösung versetzte. Gab er nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Silbers Wasser zu, so fiel das Oxydationsprodukt das Phenylmethylecyantriazol aus.

Oxydationen mit **Silberoxyd** scheinen wirksam nur in alkalischer Lösung ausfuhrbar zu sein. So berichtet KILIANI,² dass die Einwirkung des Oxyds auf verdünntes Glycerin selbst bei mehrtägigem Erhitzen auf 60° nur sehr gering war. Dagegen erhielt er reichliche Mengen Glykolsäure, als er die Oxydation in alkalischer Lösung vornahm. Eine Lösung von 10 g Glycerin von 85% in 200 cem Wasser wurde mit 6 g Kalkhydrat vermischt, dann das aus 60 g Silbernitrat bereitete Silberoxyd zugegeben, und diese Mischung im Wasserbade langsam auf 60° erwärmt, worauf nach 4 Stunden sämtliches Oxyd reduziert war. Nach dem Einleiten von Kohlensäure wurde vom gefällten Calciumkarbonat abfiltriert, und aus dem Filtrat von diesem krystallisierte nach dem Eindampfen glykolsaurer Kalk. Ausbeute 4.6 g an diesem, wonach dieses Verfahren ein sehr ausgiebiges für die Glykolsäuredarstellung ist.

Ammoniakalische Silberlösungen sind bekanntlich das beste Mittel zur Erkennung von Aldehyden, resp. zur

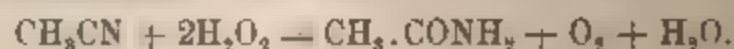
¹ B. 25, 185. — ² B. 16, 2415.

Überführung derselben in die entsprechenden Säuren, wobei das Silber metallisch abgeschieden wird. Nach TOLLENS¹ bereitet man eine solche Lösung am besten so: Man löst 1 Teil Silbernitrat in 10 Teilen Wasser und 1 Teil Ätznatron ebenfalls in 10 Teilen Wasser. Gleiche Gewichtsteile dieser Lösungen mischt man miteinander und fügt Ammoniak tropfenweise, bis das Silberoxyd gelöst ist, hinzu. Die Flüssigkeit ist in einer Stöpselflasche im Dunkeln aufzubewahren. Man hüte sich jemals Silberlösung, Ammoniak und Natron ad libitum anzuwenden; auch lasse man nie eine solche Lösung verdunsten, da das sich bildende Knallsilber Ursache höchst gefährlicher Explosionen werden kann.

EICHENGRÜN und EINHORN² konnten nur auf folgendem Wege zur Dihydrobenzoesäure aus ihrem Aldehyd gelangen, indem stärkere Oxydationsmittel sie sogleich weiter in Benzoësäure überführen. 25 g frisch gefälltes Silberoxyd werden in der eben ausreichenden Menge stark verdünnten Ammoniaks gelöst, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade auf 60–70° erwärmt. Dann giebt man tropfenweise 5 g in wenig Alkohol gelösten Dihydrobenzaldehyd hinzu, wobei sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Silber dunkel färbt. Man erwärmt hierauf noch unter zeitweiligem vorsichtigem Umschütteln einige Zeit, bis sich ein dicker Silberspiegel an den Wänden abgeschieden hat, säuert mit Salzsäure an, und schüttelt das Filtrat mit Äther aus, welcher die Dihydrobenzoesäure aufnimmt.

Wasserstoffsuperoxyd ist ein sehr brauchbares Oxydationsmittel, mit dem sich viele Oxydationen quantitativ durchführen lassen.

Aus den Untersuchungen RADZISZEWSKIS³ folgt, daß die Nitrile von ihm in Amide unter Entwicklung molekularen Sauerstoffs

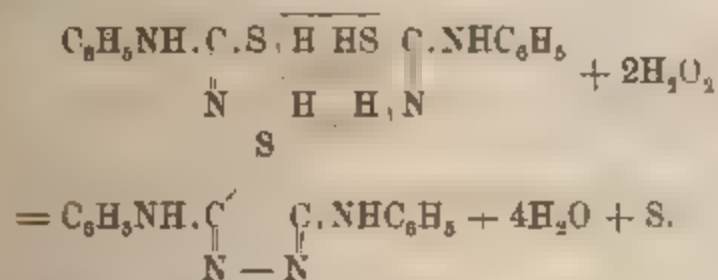


verwandelt werden. Die Einwirkung erfolgt besonders leicht in alkalischer Lösung und bei einer Temperatur

¹ B. 15, 1830. — ² B. 23, 2886. — ³ B. 18, 355.

etwa 40°. Wenn man z. B. zu Wassertoffsuperoxyd Azonitril und etwas Kalilauge fügt, so verwandelt sich bei heftigem Schütteln nach einigen Minuten die ganze Masse des Nitrils quantitativ in Benzamid. Selbst Cyangas wird durch 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung und Zuzug eines Tropfens Kalilauge quantitativ in Oxamid über.

HEKTOR¹ hat mit dem Mittel Monophenylthioharnstoff folgendermaßen oxydiert: 5 g dieses Materials wurden in kochendem 50%igen Alkohol gelöst, einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und dann 40–50 g 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung in mehreren Portionen allmählich in die Flüssigkeit eingetragen. Die Lösung färbt sich durch ausgeschiedenen Schwefel, von welchem abfiltriert wird. Das noch warme Filtrat wird mit Alkali neutralisiert, worauf sich quantitativ das Dianilidoonazobenzol ausscheidet.



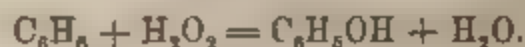
BERNTHSEN erreichte die Oxydation des Juglons zu Oxyphthalsäure ebenfalls mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd, eine Reaktion, die aber nicht ganz so glatt wie die erwähnten beiden Verfahren verläuft.

Die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds wird jetzt wieder öfter zur Konstitutionserforschung von Alkaloiden herangezogen, so von WOLFFENSTEIN² und von MERLING,³ welcher letztere den Übergang von Basen der Piperidinreihe in Oxybasen konstatierte. Die Umwandlung erfolgt leicht, wenn man je einen Teil einer solchen Base z. B. Tropidin oder α -Methyltropidin mit je 15 Teilen käuflichen Wasserstoffsuperoxyds unter öfterem Umschütteln

¹ B. 22. 1177. — ² B. 25. 2777. — ³ B. 25. 3124.

einige Tage bei Zimmertemperatur mit einander Berührung läßt.

Von theoretischem Interesse ist es, daß LEEDS¹ Benzol durch 60stündiges Kochen mit 1.2%igem Wasserstoffsuperoxyd teilweise in Phenol² überführte

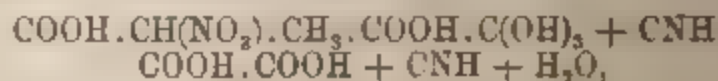


KUTSCHEROFF³ hat gefunden, daß man ungesättigte Kohlenwasserstoffe direkt in gesättigte Ketone (Aldehyde) überführen kann, wenn man dieselben mit **Wasser** schüttelt, in welches man pulverig krystallinisches **Bromquecksilber** gegeben hat. Unter dem Einflusse dieses findet dann Addition statt. Allylen geht z. B. auf diese Art in Aceton über, und die Ausbeute ist beinahe die theoretische.

GUARESCHI⁴ hat 150 g Thioaldehyd in Portionen von 25 - 50 g in 400 ccm Wasser suspendiert und mit 450 g **Zinkpermanganat** in 6 l Wasser oxydiert. Die komplizierten Resultate wichen von den mit Kaliumpermanganat erhaltenen ab.

Das **Zinnchlorid** haben POIRRIER und CHAPPAT⁵ zur Oxydation des Methylaminis verwendet. Sie gaben zu 1 Teil desselben allmählich 6 Teile einer konzentrierten Lösung des letzteren und erhitzen so lange, bis die Masse dick wurde. Das Zinn fällten sie durch Alkali, und der Farbstoff wurde durch Aussalzen abgeschieden.

Eine Oxydation durch **freiwillige Umlagerung**, nämlich die Oxydation der Nitromilchsäure zu Oxalsäure und Blausäure, ist von HENRY⁶ beobachtet worden. Seine etwas seltsame Formel dafür ist:



¹ B. 14 977.

² Den ersten direkten Übergang von Benzol in Phenol haben übrigens SCHULTZEN und NAUNYN (*Reicherts und Dubois-Reymond's Archiv.* 1870 406, und *P. Ar.* 12 294.) bei Fütterung von Hunden mit Benzol beobachtet.

³ B. 15.40. — ⁴ Ann. 222. 305.

⁵ *Französ. Brevet.* 71 970. — ⁶ B. 12. 1837.

umit er erklären will, weshalb man seit langer Zeit zu unterschiedlichen Malen die Bildung der Cyanwasserstoffsäure als zu den durch die Salpetersäure wirkten Oxydationen gehörig bezeichnet hat. Die Blausäure ist nämlich ein bei der Oxydation organischer Stoffe mit Salpetersäure häufig auftretendes Produkt. Im Gmelin-Krautchen *Handbuch der organischen Chemie*¹ finden sich die Angaben zusammengestellt, wonach dieses Verhalten schon im Anfange des Jahrhunderts bekannt war.

In seltenen Fällen läßt sich die Oxydation mit der Kondensation verbinden (siehe dort).

Heusler² suchte die Trennung der Kohlenwasserstoffe des Braunkohlenteeröls auf dem Wege einer fraktionierten Oxydation zu erreichen.

Reduktion.

Als reduzierende Mittel sind etwa folgende verwendet worden:

Alkoholische Kalilauge, Aluminium, Ammoniak.

Chromoxydul.

Eisenfeile, Eisenchlorür, **Eisensulfat**, **Eisenoxalatkalium**.

Formaldehyd.

Hydroxylamin.

Jodphosphor, **Jodwasserstoffsäure**.

Kaliumarsenit, **Kaliumsulfhydrat**, Kaliumxanthogenat.

Magnesium.

Natrium, **Natriumamalgam**.

Palladiumwasserstoff, Phenylhydrazin, Phosphor, Phosphorige Säure.

Schwefelammonium, **Schweflige Säure**, **Schwefelwasserstoff**.

Traubenzucker.

¹ 4. Auflage S. 303. ² B. 25 1668

Zink, Zinkstaub, Zinn.¹

Auch hinsichtlich der Reduktion gilt die schon bei der Oxydation gemachte Bemerkung, daß ihr Ersatz durch geeignete Umsetzungen in manchen Fällen zu besseren Resultaten führen kann, als die beste Methode ihrer Ausführung. (Siehe Seite 419.)

Alkoholische Kali- und Natronlauge² wird fast nur für Reduktion von Nitrokörpern zu Azoxykörpern verwendet. Sie wirkt also in diesem Falle nach Art des Natriumamalgams, und die Reduktion der Nitrogruppe erfolgt so, daß der Alkohol durch den Sauerstoff derselben oxydiert wird. Man löst z. B. 1 Teil Nitrobenzol in 5 bis 6 Teilen starkem Alkohol, erwärmt mit 1 Teil festem Ätznatron und kocht schließlich einige Zeit. Hierauf destilliert man den Alkohol ab, bis die hinterbleibende Flüssigkeit sich in zwei Schichten trennt. Die obere braune Schicht wird so lange mit Wasser gewaschen, bis sie krystallinisch erstarrt, und aus ihr erhält man durch Umkrystallisieren reines Azoxybenzol. Das Verfahren rührt von ZININ her (siehe S. 427). Die Ausbeute³ kann bis 40% vom Nitrobenzol betragen.

BUCHKA und SCHACHTBECK⁴ verwendeten Methylalkohol. Zur Darstellung des Metaazoxytoluols werden 10 g Metanitrotoluol mit einer Lösung von 10 g Ätznatron in 90 g Methylalkohol ungefähr 6 Stunden lang auf dem

¹ *Anmerkung* Die Verwertung elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs⁵ in statu nascendi zur Reduktion organischer Verbindungen hat auch im Laboratorium bisher keine Erfolge aufzuweisen. Wie HAUSSERMANN⁶ mitteilt, liefert Nitrobenzol z. B. in Gegenwart von alkoholischer Natronlauge außer etwas Hydrazobenzol Benzidinsulfat (zusammen ca. 60% der theoret. Ausbeute), in Gegenwart von mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure wurden Benzidinsulfat und Azoxybenzol erhalten. Wurde selbst bei 60° gearbeitet,⁷ so bildeten sich nur Spuren Anilin. ELBS erhielt unter Anwendung einer Kathode aus Zink statt Platin hauptsächlich Anilin.

² Sehr starke methyl oder äthylalkoholische Kalilauge erhält man am leichtesten durch Vermischen höchst konzentrierter wässriger Lauge mit dem Alkohol.

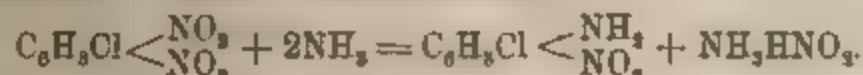
³ *Ann.* 207. 328 — ⁴ *B.* 22. 835.

⁵ *D. R.-P.* 21131 — ⁶ *Ch. Z.* 1893. 129. — ⁷ *Ch. Z.* 1893. 209.

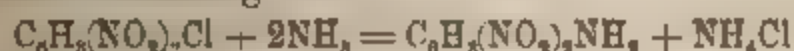
Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Der Alkohol wird sodann abdestilliert und unverändertes Nitrotoluol mit Wasserdampf übergetrieben. Das hinterbleibende Öl wird darauf mit Äther ausgeschüttelt, und dessen Rückstand erstarrt nach dem Verdunsten krystallinisch.

Aluminium¹ ist versuchsweise an Stelle von Zink gebraucht worden, ohne daß sich ein besonderer Vorzug desselben gezeigt hätte.

Ammoniak vermag auf manche Nitroverbindungen reduzierend zu wirken. So beobachtete LAUBENHEIMER,² daß sich die Umsetzung einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von Dinitrochlorbenzol nach viertägigem Stehen in folgender Weise vollzogen hatte:



Doch schon 6 Jahre früher hatte CLEMM³ gefunden, daß die Reaktion sich ganz anders vollzieht, wenn man mit starkem Ammoniak auf 120° erwärmt. Sie war im Sinne der Gleichung



verlaufen.

GIMBEL⁴ benutzte zur Reduktion des Nitrosoanthrons eine Lösung von **salzsaurem Chromoxydul** in Eisessig.

Reduktionswirkungen können mit **Eisen** in metallischem Zustande oder durch Salze desselben erzielt werden.

SCHMIDT und SCHULTZ⁵ erhielten bei der Destillation von 60 g Azoxybenzol mit der dreifachen Menge Eisenfeile keine Spur von unzersetztem Azoxybenzol, sondern es entstand glatt Azobenzol (72,5%) und Anilin nebst wenig Verkohlungsprodukten.

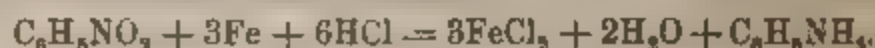
In dieser Form wird aber das Eisen selten verwandt, indem man sich lieber des meist weit wirksameren Zinkstaubes bedient; jedoch in Gegenwart von Säuren oder in Form seiner Salze ist es ein viel gebrauchtes reduzierendes Agens.

So bilden Eisen und Salzsäure ein ausgezeichnet reduzierendes Mittel. Dabei zeigt sich öfters die merk-

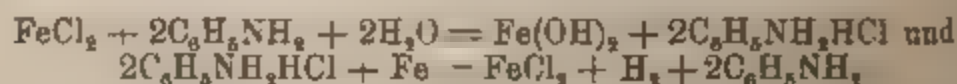
¹ CURTIUS und JAY, *J. pr. Ch.* 147 27. — ² B. 9. 1826.

³ *J. pr. Ch.* 109 170. — ⁴ B. 20. 975. — ⁵ *Ann.* 207. 329.

würdige Erscheinung, daß man zur Erzielung der Reduktionswirkung sehr viel weniger Salzsäure braucht, als selbst der einfachsten Umsetzungsgleichung entspricht. Für Nitrobenzol wäre diese z. B.



Eine Erklärung hierfür wird in folgender Art gegeben: Das durch die Reaktion sich bildende Anilin zerlegt in Gemeinschaft mit dem Wasser das Eisenchlorür (resp. Eisenchlorid) unter Bildung von Eisenoxydul (resp. Eisenoxyd-)hydrat und salzsaurem Anilin, welches weiter durch überschüssig vorhandenes Eisen zersetzt wird in freies Anilin, Wasserstoff, welcher zur Reduktion von Nitrobenzol dient, und Eisenchlorür, welches in derselben Weise wieder in Reaktion tritt. Folgende Gleichungen veranschaulichen diesen Verlauf:



Im Laboratorium zieht man es vor die Eisenfeile in Gegenwart von Essigsäure wirken zu lassen, welches die ursprüngliche Form der Methode ist, wie sie von BÉCHAMP¹ herrührt. Kocht man nach stattgehabter Reduktion, so tritt Zerfall des essigsauren Eisens ein, und ist schließlich wenig oder gar kein Eisen mehr in der Flüssigkeit, was sich in vielen Fällen als großer Vorzug vor anderen Verfahren erweisen wird, bei denen die Entfernung des Metalles auf umständlichem Wege bewirkt werden muß.

Man kann auch im kleinen mit sehr wenig Essigsäure auskommen, und dies macht das Verfahren besonders für Körper geeignet, bei denen die Gefahr der gleichzeitigen Verseifung, durch überschüssige Salzsäure z. B., vorliegt.

Paranitroacetanilid kann z. B. mit Zinn und Salzsäure überhaupt nicht behandelt werden, ohne daß die Salzsäure zugleich das Acetyl abspaltet. NIETZKY² verfuhr deshalb, nachdem HOBRECKER³ früher in der angegebenen Art nicht zum Ziel gekommen war, so, daß er die

¹ Ann. 92, 401. — ² B. 17, 343 — ³ B. 5, 920.

Reduktion mit Eisen und wenig Essigsäure vornahm. Es entsteht ziemlich glatt Amidoacetanilid, welches mit kaltem Wasser der Masse entzogen werden kann. Man versetzt am besten nach vollendeter Reaktion mit so viel Natriumcarbonatlösung, daß die Flüssigkeit eben alkalisch reagiert und alles gelöste Eisen in Form von Karbonat ausgeschieden ist, worauf man mit Wasser auskocht.

Nach LACHOWICZ¹ ist die Anwendung von Eisen und Essigsäure auch das geeignetste Mittel, um in mehrfach chlorierten Ketonen die Chloratome successive gegen Wasserstoff auszutauschen. Seine Untersuchungen ergeben, daß dieses Reduktionsmittel in der Kälte auf diese Körperklasse gar nicht einwirkt. Erst nach dem Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur beginnt die Entwicklung des Wasserstoffes, dessen Wirkung um so energischer wird, je höher die Temperatur steigt. Die Wirkung anderer Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, obwohl anscheinend sehr schwach, besitzt in Wirklichkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur eine solche chemische Energie, daß sofort mehrere Chloratome ausgetauscht werden.

Die Reduktion speziell des Dichlorphenanthrons hat ergeben, daß der Ersatz eines Chloratoms durch ein Wasserstoffatom bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur erfolgt. Man erhält das Monochlorprodukt ganz rein, ohne Beimengung von Produkten weiterer Reduktion. Erst nach längerer Dauer der Einwirkung wird ein Teil des Monochlorphenanthrons zu Phenanthron reduziert, was vollständig geschieht, wenn man die Temperatur von 100 auf 110° steigert.

Beim Dichlorbenzil gelang die Herausnahme des einen Chloratoms in derselben Weise.

In den bisher besprochenen Fällen der Verwendung des Eisens erfolgt die Reduktion durch frei werdendes Wasserstoffgas. Will man sich davon überzeugen, ob es wirklich zur Reduktion verbraucht wird oder teilweise gasförmig entweicht, so füllt man den Apparat mit Kohlen-

¹ B. 17. 1162. — ² C. 1849. 807.

säure und leitet diese auch während der Reaktion durch. Wird das austretende Gas von Kalilauge vollständig absorbiert, so ist damit die Abwesenheit des freien Wasserstoffgases erwiesen.

Wie man mit Wasserstoffgas in statu nascendi in neutralen Lösungen arbeiten kann, wird beim Zink angegeben werden.

Reduktionen unter Ausschluss von freiem Wasserstoff, der störend sein kann, wenn die Gefahr vorliegt, daß er von der zu reduzierenden Substanz als solcher addiert wird, werden mittelst **Eisenchlorür** und **Eisenoxydulsulfat** ausgeführt.

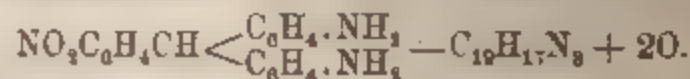
Das Eisenchlorür kann in wässriger oder alkoholischer Lösung und in fester Form zur Verwendung kommen.

O. FISCHER² gelang es sogar mit Eisenchlorür zu gleicher Zeit reduzierend und oxydierend zu wirken.

Das Paranitrodiamidotriphenylmethan liefert bei der Reduktion Paraleukanilin, welches durch Oxydation in Rosanilin übergeführt werden kann. Anstatt aber die Nitroleukobase in getrennten Operationen erst zu reduzieren und dann zu oxydieren, führt er dieselbe in einem Prozeß direkt in Rosanilin über.

Zu dem Zwecke erhitzt er einen Teil Paranitrodiamidotriphenylmethan mit 2 Teilen festen Eisenchlorürs unter Umrühren auf 160 — 180° so lange, bis eine homogene bronzeglänzende Schmelze entstanden ist. Sie wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, und das gelöste Fuchsin nunmehr abgeschieden. Das Eisenchlorür wirkt also reduzierend auf die Nitrogruppe und gleichzeitig Sauerstoff übertragend auf die Methangruppe.

Die Bildung des Rosanilins erfolgt nach der Gleichung



Die gleiche Reaktion läßt sich bei den Homologen des Nitrodiamidotriphenylmethans und auch mit einem Gemenge von Anilin und Toluidin ausführen.

¹ C 1849 807. — ² D. R.-P. 16750

Viel häufiger als das Eisenchlorür kommt der Eisenvitriol zur Verwendung, weil seine feste Form ein bequemes quantitatives Arbeiten gestattet. Seine Anwendung findet stets in der Weise statt, daß er in gelöstem Zustande zu alkalischen Flüssigkeiten gegeben wird, wobei das auffallende Oxydulhydrat alsdann die Reduktion bewirkt, und empfiehlt er sich namentlich bei empfindlichen Körpern.

Als Alkalien dienen Ammoniak, Barytwasser und Natronlauge.

BAEYER und BLOEM¹ operierten mit einer ammoniakalischen Lösung in folgender Art: 1 Teil Orthonitrophenylpropionsäure wurde in einem Überschuss von Ammoniak gelöst und nach und nach eine gesättigte Lösung von 10 Teilen Eisenvitriol zugegeben. Während dieser Operation wurde die Lösung durch Zusatz von Ammoniak stets alkalisch gehalten. Die Reduktion vollzog sich ziemlich rasch. Ihr Ende erkennt man daran, daß der braune Niederschlag eine schwarzbraune Farbe annimmt.

Auch setzt man die Eisenvitriollösung zu kochenden alkalischen Flüssigkeiten.

GNEHM² führte die Reduktion folgendermaßen aus: 40 g Nitrodichlorbenzaldehyd wurden in einer Lösung von 160 g Eisenvitriol in ca. 1 l Wasser suspendiert und die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt. Durch Destillation im Wasserdampfstrom wurde die gebildete Amidoverbindung erhalten. In Wasser wenig löslich, löst sich dieser Körper merkwürdigerweise besser in einer Natriumsulfatlösung, aus welcher er durch Säuren oder Alkalien wieder gefällt werden kann.

Von WÖHLER,³ der auf diesem Wege Pikrinsäure (Trinitrophenol) zur Pikraminsäure (Dinitroamidophenol) reduzierte, rührt schon die Verwendung des Barytwassers her.

CLAISEN und THOMPSON⁴ benutzen es bei der Reduktion von Nitrosäuren in folgender Weise: Die Nitro-

¹ B. 15. 2147. — ² B. 17. 754. — ³ *Pogg. Ann.* 13. 448.

⁴ B. 12. 1946.

säure wird annähernd in der berechneten zu ihrer Lösung nötigen Menge Barythydrat gelöst und hierauf zu noch warmen Lösung die berechnete Menge Eisen hinzugefügt, endlich weiter Barytwasser zugegeben zur Ausfällung allen Eisens, also bis zur alkalischen Reaktion. Man erwärmt nun das Gemisch noch so auf dem Wasserbade, bis der anfänglich schwarze Niederschlag die braunrote Farbe des Eisenoxydhydrats angenommen hat. Von dem ausgeschiedenen Baryum und Eisenoxyd wird darauf abfiltriert, etwa vorhandenes Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt und die Lösung, die nunmehr nur noch das Baryum der Amidosäure enthält, eingedampft. Aus der eingedampften noch heißen Lösung dieses Salzes scheidet sich die Säure (es handelte sich um die Metaamidophosphoglyoxylsäure, Metaisatinsäure) durch Zusatz von Salzsäure ab, einen Überschuss der letzteren möglichst vermeidend, da diese die Säure unter Bildung eines salzsauren Salzes gleich wieder löst. Zweckmäßig fügten sie dabei Salzsäure in kleinen Portionen zu, ließen nach jedem Zusatz erkalten, filtrierten von dem erst nach längerem Stehen erscheinenden krystallinischen Niederschlag ab, fuhren in der Weise fort, bis auch nach längerem Stehen nichts mehr auskrystallisierte. Die gewöhnliche Methode der Abscheidung von Amidosäuren, nämlich Zusatz von Essigsäure, ist hier nicht anwendbar, da die Salze der Metaisatinsäure durch diese nicht zerlegt werden.

Auch verfährt man übrigens zur Gewinnung von Amidosäuren aus der salzsauren Verbindung so, daß man wie DÖBNER und v. MILLER¹ die Verbindung in Wasser löst und jetzt die theoretische Menge an Natriumcarbonat oder Natriumacetatlösung zufügt, worauf, wenn sie schwer löslich sind, ausfallen oder auskrystallisieren, oder auch nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade dem Rückstande entweder als solche oder in Form ihres Natriumsalzes mit Alkohol entzogen werden können.

¹ B. 17. 939.

Versuche mit Eisenvitriol in saurer Lösung zu reduzieren, z. B. Anwendung von Eisenvitriol und konzentrierter Schwefelsäure, haben kein Resultat ergeben.

Weit größer als die reduzierende Wirkung des Eisensulfats oder eines anderen anorganischen oder organischen Eisensalzes ist nach EDER¹ die einer Lösung von **Kaliumferrooxalat**. In ihrer Wirkung ist sie nach ihm einer alkalischen Ferrohydrat-, ammoniakalischen Kupferchlorurlösung oder alkalischen Pyrogallussäurelösung ähnlich. Diese tritt aber bei dem Salze nicht nur bei schwach alkalischer und neutraler, sondern auch bei schwach saurer Lösung ein. Zu viel Säure scheidet jedoch gelbes Ferrooxalat aus.

Formaldehyd² findet Verwendung zur Reduktion von Azofarbstoffen, die von Nitroaminen abstammen.

Hydroxylamin vermag im freien Zustande Chinone zu Hydrochinonen zu reduzieren. Seine reduzierende Wirkung auf organische Verbindungen ist im übrigen recht gering. So hat es BONIGER³ z. B. erfolglos zu verwenden versucht, was auffällig, da es der stark reduzierenden Kraft halber, die es in alkalischer Lösung zeigt, so viel in der Photographie verwendet wird. Es scheidet Silber aus Lösungen sofort metallisch ab, und wenn keine weiteren edlen Metalle in der Flüssigkeit vorhanden sind, ist dies wohl die bequemste Methode, um rasch zu reinem Silber zu kommen.

Die sehr stark reduzierenden Eigenschaften der **Jodwasserstoffsäure** organischen Körpern gegenüber sind von BERTHELOT⁴ aufgefunden worden.

Spezifisches Gewicht der Jodwasserstoffsäure nach MENDELEJEFF.⁵

Spez. Gew.	Säuregehalt	Spez. Gew.	Säuregehalt
1.075	10 %	1.399	40 %
1.164	20 %	1.567	50 %
1.267	30 %	1.769	60 %

¹ M. Ch. 1 137. — ² D. R.-P. 62352 — ³ B. 21. 1762

⁴ B. Par. 2. 7. 53 und J. pr Ch 104. 103.

⁵ Grundlagen der Chemie Petersburg 1891. 546.

Die stärkste durch Destillation darstellbare Säure siedet bei 127° , hat einen Prozentgehalt von 57.57 H₂ und das spezifische Gewicht 1.67.

Die Leichtigkeit, mit welcher sie in Jod und Wasserstoff zerfällt, bietet wohl die Erklärung für ihre reduzierenden Eigenschaften. Man verwendet sie jetzt in wässriger Lösung, bei Anwesenheit von Phosphor und in eisessigsaurer Lösung.

BERTHELOT, welcher anfangs ohne Phosphor arbeitete, sagt von der Methode, daß sie jedwede organische Verbindung in einen Kohlenwasserstoff überzuführen gestatte, welcher die gleiche Menge Kohlenstoff und die größte Menge Wasserstoff enthält. Nach ihm läßt sie sich anwenden: von den Alkoholen und fetten Säuren an bis zu den aromatischen Verbindungen, von den mit Wasserstoff fast gesättigten Äthylenderivaten bis zu den höchstgechlorten Verbindungen, und ebenso können mit ihr an Amiden, ja an dem Cyan selbst Wasserstoffadditionen ausgeführt werden. (Siehe aber S. 431.)

Sein Verfahren bestand darin die zu reduzierenden Körper mit einem großen Überschuss von starker Jodwasserstoffsäure (spez. Gew 2) 10 Stunden lang bis 275° zu erhitzen. Er schätzte den unter diesen Umständen entwickelten Druck auf 100 Atmosphären.

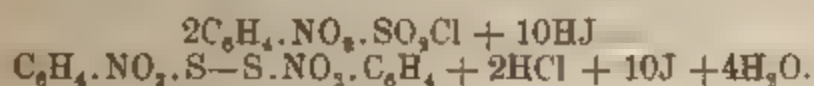
Für aromatische Stoffe wandte er bis zu ihrem 100fachen Gewichte an Jodwasserstoffsäure an.

Auf die Art reduzierte er Jodäthyl zu Äthan, Äthylalkohol zu Äthan, Glycerin zu Propan, Benzol glaubte er bis zum normalen Kohlenwasserstoff C₆H₁₄ reduziert zu haben. (Die Arbeiten waren in den Jahren 1867 und 1868 ausgeführt worden.) Methylamin ergab Methan und Ammoniak, Anilin Benzol und Ammoniak und so fort.

BAEYER¹ verfuhr z. B. zur Darstellung der Hexahydroterephthalsäure so, daß er Tetrahydroterephthalsäure mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° 6 Stunden lang auf etwa 240° erhitzte. Der Rohrinhalt wurde mit schwefliger Säure entfärbt, die abgeschiedene Säure in

¹ B. 19 1806.

da gelöst, wieder ausgefällt und aus heissem Wasser krystallisiert. Sehr merkwürdig, weil wider alles erwarten, ist, daß nach ECKBOM¹ im Chlorid der Meta-trobenzolsulfosäure, wenn man es in Eisessig löst und Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.5 zugiebt, nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade die Sulfogruppe völlig reduziert ist, die Nitrogruppen aber unangegriffen bleiben, so daß sich *m*-Dinitrodiphenyldisulfid bildet.



KOLBE² hatte zuerst im Jahre 1861 gefunden, daß die Benzolderivate Wasserstoff zu addieren vermögen, wenn sie mit Natriumamalgam behandelt werden. Nach ihm hatten auch andere derartige Substanzen dargestellt, aber es stellte sich immer wieder heraus, daß die Abkömmlinge höchstens 6 Wasserstoffatome addieren und dabei in Verbindungen übergehen, die mit Leichtigkeit wieder in Benzolderivate übergeführt werden können. Diese vermitteltst Reduktion bis jetzt schwierig zugänglich gebliebenen hydrierten Benzolderivate sind nunmehr auf dem synthetischen Wege, den BAEYER³ angegeben, aus Körpern mit geraden Kohlenstoffketten in fast beliebiger Zahl und Anordnung erhältlich (siehe Seite 434).

Die KOLBESche Mitteilung veranlaßte seinerzeit BAEYER,⁴ die BERTHELOTSchen Versuche bald nach ihrem Bekanntwerden einer Prüfung zu unterziehen, und zwar unter Bedingungen, von denen er glaubte, daß sie für die Reduktion noch günstiger sein würden. Bei dem BERTHELOTSchen Verfahren wird erstens Jod frei, welches jedenfalls für Reduktionswirkungen nicht zuträglich ist, und außerdem ist Wasser zugegen, welches ebenfalls schädlich wirkt und nur die Anwendung höchst konzentrierter Säure gestattet.

Beides auszuschließen, gelingt durch Anwendung des Jodphosphoniums, weil die geringste Menge Jod, die durch Zersetzung der Jodwasserstoffsäure frei wird, nach

¹ B. 24. 337. — ² Ann. 118. 122 — ³ B. 25. 1037.

⁴ Ann. 155. 267.

HOFMANN'S Versuchen durch den Phosphorwasserstoff und Bildung von Jodphosphor sofort wieder in Jodphosphonium verwandelt wird. Wenn die Jodwasserstoffsäure des so diese Weise neu gebildeten Jodphosphoniums wieder zersetzt wird, so wiederholt sich dasselbe Spiel, bis endlich die ganze Menge von Jodphosphonium in Jodphosphor und Phosphoniumjodid nach folgender Gleichung: $4\text{PH}_4\text{J} + 4\text{H} = \text{PJ} + 3\text{PH}_4\text{J}$ verwandelt ist. Obgleich sich das Jodphosphonium bei Reduktionsversuchen in der angegebenen Weise verhält, ist sein Reduktionsvermögen wider Erwarten doch viel geringer, als das der Jodwasserstoffsäure. Trotzdem ist es nach BAEYER ein wertvolles Reagens, weil es bei den Kohlenwasserstoffen die Reduktion gerade so weit führt, wie das Natriumamalgam bei den Säuren.

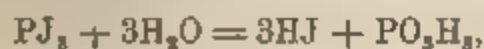
Zum Erhitzen des Jodphosphoniums mit Kohlenwasserstoffen muß man dickwandige nicht zu weit Röhren auswählen, weil der Druck in denselben oft sehr beträchtlich wird. Man bringt zuerst die abgewogene Menge von ihm hinein, gießt den Kohlenwasserstoff z. B. darauf und füllt vor dem Zuschmelzen das Rohr mit Kohlenstoffsäure, weil sonst beim Erhitzen durch Entzündung des Phosphorwasserstoffes Explosion eintreten kann. Nach der Reduktion findet man es in lange rote Nadeln verwandelt, die wahrscheinlich die Zusammensetzung P_2H_4 haben. Diese Zersetzung geht im Rohr bisweilen auch ohne Eintritt einer Reduktion vor sich und hat dann nach der Gleichung: $\text{PH}_4\text{J} = \text{PJ} + \text{H}_2$ stattgefunden, wodurch sich der starke Druck erklärt.

Während das Jodphosphonium also, wie angegeben, viel schwächer reduzierende Wirkungen als die Jodwasserstoffsäure zeigt, kann die eine der Bedingungen, welche BAEYER bei seiner Anwendung zu erfüllen wünschte, nämlich die Ausschleusung des freien Jodes während der Reduktion, durch Zugabe von Phosphor bewerkstelligt werden. Die Idee rührt von LAUTEMANN¹ her, und mit Hilfe dieses Kunstgriffes erst ist das Verfahren eigentlich

¹ Ann. 125. 9

der allgemeinen Verwendung fähig, indem dadurch die höchst lästige gleichzeitige Entstehung jodierter Produkte möglichst ausgeschlossen wird.

Der freie Phosphor wird mit dem Jod sofort zu Jodphosphor zusammentreten, welcher bei Gegenwart von Wasser sich wiederum in Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure umsetzen wird



Noch laufen namentlich in der Wärme einige Nebenreaktionen¹ her, so liefert Phosphor mit HJ auf 160° für sich erhitzt Phosphoniumjodid u. s. w., die den glatten Verlauf dieser theoretisch so schönen Methode zu beeinträchtigen vermögen.

Man wendet gelben und roten Phosphor an. Namentlich bei Gegenwart des ersteren, der aber nicht unbedingt dazu nötig ist, lassen sich viele Reduktionswirkungen schon durch Kochen am Rückflusskühler erreichen, wenn man die Jodwasserstoffsäure recht konzentriert nimmt. Die dabei aus dem Kühlrohr gasförmig entweichende Säure kondensiert man durch vorgelegtes Wasser. LIEBERMANN und TOPF² erhielten z. B. bei einstündiger Einwirkung von 80 g Jodwasserstoff und 6 g weissen Phosphors auf 20 g Anthrachinon reines Anthracenbiihydrür, benutzten aber später³ mit gleichem Erfolge roten Phosphor

BAEYER⁴ befestigte auf einem Literkolben einen senkrecht stehenden Kühlapparat mit möglichst weitem Kühlrohr, dessen oberes Ende mit einem T-Rohr in Verbindung steht, so daß man durch den einen verschließbaren Schenkel Phosphor in den Kolben werfen kann, während durch den anderen das gebildete Jodwasserstoffsäuregas entweicht. In den Kolben bringt man etwa 300 g Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und 50 g Jodoform, erhitzt bis zum Kochen, trägt Phosphor in sehr kleinen Stückchen ein, bis auch bei längerem Kochen die Flüssigkeit sich nicht mehr braun färbt, und setzt dann immer abwechselnd 100 g Jodoform und die nötige

¹ Siehe *Cr.* 91. 883. — ² *B.* 9 1201. — ³ *B.* 20. 1854.

⁴ *B.* 5. 1095.

Menge Phosphor in kleinen Portionen zu, wodurch das Jodoform CHJ_3 zu Methylenjodid CH_2J_2 reduziert wird, welches durch Destillation gewonnen werden kann.

FISCHER¹ erhitzte 1 Teil Trioxyglutarsäure mit 10 Teilen konzentrierter Jodwasserstoffsäure und $\frac{1}{2}$ Teil amorphem Phosphor 4 Stunden am Rückflusskühler, verdünnte dann mit Wasser und entfernte den Jodwasserstoff mit Silberoxyd. Die warm filtrierte farblose Lösung wurde durch Salzsäure vom Silber befreit und zum Sirup verdampft, welcher beim Erkalten krystallinisch zur Glutarsäure erstarrte. Von der Mannosekarbonsäure² kam er zur normalen Heptylsäure durch Kochen von 35 g ihres Baryumsalzes mit 250 g Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und 10 g rotem Phosphor während 5 Stunden am Rückflusskühler. Die erhaltene dunkle Lösung wurde mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Die durch Schütteln mit Quecksilber vom Jod befreite Lösung hinterließ beim Verdampfen 27 g eines Öles, welches viel Jodverbindungen enthielt. Zur Zerstörung letzterer wurde es mit verdünnter Schwefelsäure vermischt und mit kleinen Mengen von Zinkstaub versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde es alsdann mit Wasserdampf destilliert, mit welchem die Heptylsäure überging, die in Form ihres Baryumsalzes krystallisiert erhalten werden konnte.

Stärkere Reduktionswirkungen werden aber auch bei dieser Methode, wie im ursprünglichen BERTHELOTSchen Verfahren, im Einschlußrohr erzielt. Das angewandte Quantum Jodwasserstoffsäure braucht nicht groß zu sein. Nach GRABE³ sollte es genügen so viel zu nehmen, daß der Wassergehalt hinreichend ist, um aus dem sich ausscheidenden Jod und dem Phosphor wiederum Jodwasserstoff und phosphorige Säure zu bilden. Für die Carbazolindarstellung $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ benutzte er folgende Verhältnisse:

6 g Carbazol $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{NH} \quad 2 \text{ g Phosphor, } 7\text{—}8 \text{ g Jod}$

¹ B 24. 1844. — ² B 22 372. — ³ Ann. 163. 352.

Wasserstoffsäure. Er empfiehlt für solche Versuche schwer schmelzbares Glas anzuwenden.

Nach den neueren Angaben von LUCAS¹ erhält man über die höchsten Reduktionsstufen der aromatischen Kohlenwasserstoffe nur bei Anwendung eines bedeutenden Überschusses der reduzierenden Agentien und bei genügend hoher Temperatur. So erhitze er 1.5 g Anthracen im angeschmolzenen Rohr mit der gleichen Menge roten Phosphors und etwa 8 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) 12 Stunden auf 250° und erhielt so die höchst mögliche Hydrierungsstufe desselben den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{24}$. Nach sechsstündigem Erhitzen war die Wasserstoffanlagerung erst bis zum Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{20}$ fortgeschritten. GRÄBE war seinerzeit nicht über $C_{14}H_{18}$ hinausgekommen.

Chrysen hatte für unreduzierbar durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor gegolten, weil zu wenig Phosphor angewendet worden war. LIEBERMANN und SPIEGEL² kamen aber zum Ziele, als sie 1 Teil Chrysen mit 1 Teil rotem Phosphor und 5 Teilen Jodwasserstoffsäure (vom spezifischen Gewicht 1.7) 16 Stunden auf 250—260° erhitzen. Das Chrysen war auf diese Art in Chrysenperhydrür übergeführt worden.

Wie KRAFFT³ gefunden hat, lassen sich die höheren Glieder der Fettsäurereihe von der Nonylsäure aufwärts durch diese Art der Reduktion passend in normale Kohlenwasserstoffe überführen. Er beschickt zu dem Zwecke die starkwandige Einschlussröhre aus strengflüssigem Glase mit je 2—4 g der zu reduzierenden Fettsäure, 3 bis 4 Gewichtsteilen Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7), sowie 0.3—0.4 Gewichtsteilen rotem Phosphor und erhitzt nach dem Zerschmelzen zunächst auf 210—240°, jedoch nicht so hoch und so lange, daß bei den vorgenannten, für Beendigung des Prozesses ungenügenden Mengen, merkliche Jodmengen frei werden und zersetzend wirken können. Dieses Erhitzen wiederholt man, ohne obige Zeitdauer und Temperaturhöhe wesentlich zu überschreiten, noch

¹ B. 21. 2510 — ² B. 22. 135 u. 23. 1143. — ³ B. 15. 1687

zwei- bis dreimal, wobei man zwischenein jedesmal behutsam öffnet, um den Phosphor zu erneuern und hierbei zugleich, etwa von der dritten Erhitzung beginnend, auch eine geringe ungefähr gleiche Quantität Wasser zur nachherigen Zersetzung der Phosphorverbindungen unter Regeneration von Jodwasserstoff aus einer Bürette zufließen zu lassen. Zum Schluss der Reaktion schwimmt der Kohlenwasserstoff meist oben auf und kann abgehoben werden; wo nicht, erreicht man dies durch Zugabe von Wasser. Auch kann man ihn mit Äther extrahieren u. s. w.

Nach CLAUS¹ verfährt man zur Reduktion gemischt fett aromatischer Ketone zu Kohlenwasserstoffen so, daß man 1 Mol Keton mit einem Drittel seines Gewichtes Wasser sowie seines Gewichtes rotem Phosphor zu einem Brei anrührt, und dann unter gelindem Erwärmen 4–5 Mol. Jod zusetzt. Nach achttägigem Erhitzen dieses Gemisches im offenen Kolben über freier Flamme — event. unter Zugabe einiger Tropfen Wasser — wird das braune ölarartige Reaktionsprodukt der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt, die von Jod rot gefärbte ätherische Schicht nach dem Abheben entwässert, sodann mit Natrium entjodet und der nach dem Abziehen des Äthers im Wasserbade gebliebene Rückstand über Natrium destilliert und fraktioniert. Man erhält dann direkt Kohlenwasserstoffe von konstantem Siedepunkt, und zwar in der Regel in einer Ausbeute von 20–25 %, im ungünstigsten Falle von 15 % vom Gewichte des verwendeten Ketons. Er stellte so z. B. Metamethylparaäthyltoluol aus Metaxylylmethylketon dar.

Will man **Jodphosphor** als solchen zur Reduktion benutzen, so verfährt man nach ANNAHEIM² etwa so: Man löst 60 g Jod in wenig Schwefelkohlenstoff, trägt allmählich 8 g Phosphor in kleinen Stücken ein, verdampft den Schwefelkohlenstoff rasch auf dem Wasserbade und verjagt die letzten Reste durch einen trockenen Luftstrom.

¹ J. pr. Ch. 153 380. - ² Ann. 172 51.

4 g einer zu reduzierenden Substanz (Diamidomethyl-oxysulfobenzid) wurden in trockenem Zustande auf den Jodphosphor geschüttet und sofort mit etwa 30—50 ccm siedendem Wasser übergossen. Es begann augenblicklich eine lebhafte Gasentwicklung, Ströme von Jodwasserstoffsäure entwichen, die Masse verflüssigte sich und in wenigen Minuten war wohl die Reaktion beendet, aber das Ausgangsmaterial war bei dieser Art zu reduzieren unverändert geblieben.

WILLIAMS¹ benutzte die reduzierende Wirkung einer Lösung von **arseniger Säure** in Kalilauge, um vom Nitrobenzol zum Anilin zu kommen. Zu dem Zwecke digernte er das Nitrobenzol einige Zeit mit der Lösung, worauf sich nach kurzem Anilin durch Destillation gewinnen ließ.

Das Kalium-, resp. **Natriumsulfhydrat** wird ganz nach Art des Schwefelammoniums (siehe dort) verwandt, hat aber den Nachteil durch Abdampfen nicht entfernt werden zu können.

Magnesium, in Pulver oder Bandform, ist bisher wenig zur Reduktion organischer Körper verwendet worden. BAEYER² ließ es auf Säurechloride wirken, die zu dem Zwecke mit Eisessig gemischt oder in demselben gelöst werden. Phtalylchlorid lieferte Phtalaldehyd.

Sehr häufig benutzt werden **Natrium** und **Natrium-amalgam** wegen ihrer sehr stark reduzierenden Kraft und der großen Bequemlichkeit ihrer Verwendung.

Das Natrium selbst wird meist zu Scheiben zerschnitten gebraucht, eine Form der Anwendung, die manches zu wünschen übrig läßt und namentlich da wenig angebracht ist, wo sich die Scheiben mit einer unloslichen Schicht überziehen, die die Einwirkung der tiefer liegenden Teile verhindert.

HOFMANN³ hat eine Presse angegeben, die es in Drahtform liefert. BRÜHL⁴ bemerkt, daß zur Herstellung feinen Natrium- oder Kaliumdrahtes (er verwendet

¹ Ann. 102, 127 — ² B. 2, 99. — ³ B. 7, 534.

⁴ B. 24 3384.

solchen bis zu einem Durchmesser von 0.2 mm) ein durch Umschmelzen unter Toluol gereinigtes Metall benutzt werden sollte. Anderenfalls verstopft sich die Presse leicht, und bei Anwendung von Kalium kommen dann gefährliche Explosionen vor. Das einmal unter Toluol zu einem blanken Regulus zusammengeschmolzene Metall ist dagegen für alle Verwendungen rein genug, doch soll man es nicht unter Petroleum oder Toluol, sondern unter flüchtigen Ligroin aufbewahren. In diesem halten sich die Metalle, namentlich das Natrium, sehr lange nahezu ganz unverändert und können so unmittelbar, ohne beschnitten zu werden, zur Anwendung kommen. Auch auf folgendem Wege kommt man ohne maschinelle Vorrichtung zu sehr fein verteiltem Metall.

Man erwärmt Natrium, das sich in einer Kochflasche mit Petroleum übergossen befindet, bis auf ca. 120°. Die verkorkte Flasche wird kräftig umgeschüttelt und nach Entfernung des Stöpsels an einen vor Erschütterung geschützten Ort gestellt. Nach dem Erkalten hat dann das Metall seine feine Granulierung beibehalten. Geht man beim Erhitzen erheblich über 120° hinaus, so backt aber das fein verteilte Natrium beim Erkalten wieder zusammen. LEVY und ANDREOCCI¹ behaupten, daß bei Anwendung von geschmolzenem Paraffin an Stelle von Petroleum ein noch feiner verteiltes Produkt erhalten werde. Nach dem Schütteln wird das Paraffin abgegossen und der Rest mit auf 50° erwärmtem Petroläther fortgenommen. Man bewahrt das Metall dann auch nach ihnen am besten unter niedrig siedendem Ligroin auf, um es vor dem Gebrauche schnell trocknen zu können.

Beim Eingießen von Wasser in Kolben, in denen bei einer Reaktion nicht verbrauchtes Natriummetall vorhanden sein kann, ist, falls irgendwie größere Mengen Natrium im Spiel sind, bekanntlich das Eintreten einer — schon allein durch die mit großer Kraft umhergeschleuderten Glas splitter oft recht gefährlichen — Explosion unvermeidlich. Sehr viel besser ist es schon, wenn es sich nur um geringe

¹ B. 21. 1464

ungen Natrium handeln kann, gestossenes Eis an Stelle Wassers zu verwenden; bei grösseren Quantitäten ist es vorzuziehen, den Kolben, falls er sonst nicht entleeren ist, zu zerschlagen.

Man läßt Natrium auf wässrige, alkoholische und ätherische Lösungen wirken.

Zur Beschleunigung seiner Wirkung stumpft man zeit von Zeit zu Zeit das entstandene Natriumhydroxyd mit einer Säure unter Beobachtung der Vorsicht, daß nicht die Flüssigkeit als solche sauer wird, ab.

Andererseits ist oft das Auftreten von freiem Ätznatron, eine daß die Flüssigkeit auch nur vorübergehend durch eine stärkere Säure sauer gehalten werden darf, störend. In solchem Falle setzt man der Lösung von vornherein eine zu dessen Abstumpfung genügende Menge Natriumkarbonat zu.

Eine Lösung von Natrium in Methylalkohol (nicht Äthylalkohol) ist nach KLINGER¹ (siehe weiterhin WITTS Bemerkung über Zinnoxidulnatron) besonders zur Reduktion von Nitrokörpern zu Azokörpern geeignet. Er verfuhr zu dem Zwecke so: 10 Teile Natrium wurden in 250 Teilen Methylalkohol gelöst, 30 Teile reines Nitrobenzol zugefügt, worauf die Lösung 5—6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bis zum Sieden erhitzt wurde. Sie färbt sich braunrot und bleibt vollkommen klar. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wird die Farbe heller, Krystalle von Natriumformiat scheiden sich aus, und endlich bleibt eine öldurchtränkte, hellgelbe Masse zurück. Behandelt man diese mit Wasser, so fällt hellgelbes flüssiges Azoxybenzol aus, das sehr bald erstarrt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



und die Ausbente ist sehr reichlich. Aus 30 g Nitrobenzol wurden 23 g Azoxybenzol statt der sich theoretisch berechnenden 26 g, also 90%, erhalten.

Bei *p*- und *o*-Nitrotoluol konnten nach dem Verfahren Azoxytoluole nicht erhalten werden.

¹ B. 15. 866.

Reduktionswirkungen mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung erzielt man am besten so, daß man das Natrium in die kochende Lösung einträgt. Zuerst ist wohl BAEYER¹ so behufs Reduktion des Chloroxindolchlorids verfahren.

Auch WISCHNEGRADSKY² kam so vom Äthylpyridin zum Hexahydroäthylpyridin.

LADENBURG, welcher dann die Methode wegen ihrer großen Brauchbarkeit ganz besonders empfohlen hat, giebt an, daß es wesentlich zu sein scheint, absoluten Alkohol in möglichst geringem Überschuss zu nehmen und dafür zu sorgen, daß die Temperatur fortwährend die des Siedepunktes der alkoholischen Lösung sei.

Zur Umwandlung von Pyridin in Piperidin löste er in einem geräumigen Kolben, der mit einem Rückflußkühler verbunden war, 20 g Pyridin in 150 g absolutem Alkohol und erwärmte auf dem Wasserbade. Dann trug er nicht zu langsam 75 g in Stücke zerschnittenes und unter trockenem Äther aufbewahrtes Natrium ein. Sobald die Reaktion träge wurde oder sich Natriumalkoholat ausschied, setzte er Alkohol zu, und führte die Reaktion überhaupt so schnell als möglich zu Ende.

Ist alles Natrium verbraucht, so läßt man erkalten, fügt etwa das gleiche Volum Wasser zu und destilliert vorsichtig aus einem Bade ab. Das gebildete Piperidin geht fast vollständig mit dem Alkohol über. Nach dem Neutralisieren mit Salzsäure wird das Destillat zur Trockne gedampft. Die Ausbeute ist so gut wie theoretisch.

Zur Reduktion des α -Lutidylalkins⁴ $C_5H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH)N$ wurden 50 g Natrium, welche in einem geräumigen mit Rückflußkühler versehenen Kolben erhitzt wurden, mit der heißen Lösung von 13 g Base in der 10fachen Menge absoluten Alkohols übergossen und, sobald die Reaktion träge wurde, weiter heißer absoluter Alkohol zugegeben. Durch Zerlegung mit Wasser, Ausschütteln mit Äther und Verdunsten dieses kam er zu

¹ B. 12. 469 ² B. 13. 2401. — ³ Ann. 247. 51. u. 80.

⁴ B. 24. 1674.

um 6 Wasserstoffatome reicheren Base $C_5H_9(CH_2, CH_2, CH_2OH)NH_2$, welche die Zusammensetzung der Anhydrids hat.

Zur Darstellung des Pentamethyldiamins aus Trimethylencyanür verfuhr er so, daß er letzteres in der gleichen Menge absoluten Alkohols löste und nach und nach 4 Teile Natrium unter Ausschluss von Feuchtigkeit eintrug.



Während so das Pentamethyldiamin leicht zugänglich geworden ist, war es nach den bis zu diesem LADENBURGSchen Verfahren verwendeten anderen Reduktionsmethoden nur spurenweise zu erhalten.¹

Die erste Überführung von Cyaniden in Amide durch Wasserstoff in statu nascendi hat übrigens MENDIUS² ausgeführt, indem er von der Blausäure zum Methylamin $HCN + H_4 = CH_3NH_2$ kam. Ihm dienten alkoholische Salzsäure und Zink als Wasserstoffquelle.

Weit stärker reduzierend, resp. wasserstoffanlagernd als in äthylalkoholischer wirkt Natrium aber in amylalkoholischer Lösung.³

Es sinkt hierbei im Amylalkohol zu Boden, wodurch leicht ein Springen der Gefäße herbeigeführt wird. RAFFEL⁴ empfiehlt zur Vermeidung dieses Übelstandes den Boden des Kolbens durch Einwerfen von grobem Sand oder dergleichen vor direkter Berührung mit dem Metall zu schützen.

Ausgearbeitet, und zwar speziell für Hydrierung von Naphthalinderivaten, ist diese Methode zuerst von SAMBERGER⁵ in der Form, daß man die kochende amylalkoholische Lösung der zu reduzierenden Substanz in kontinuierlichem Strahl zur Gesamtmenge des zur Reduktion bestimmten Natriums hinzufließen läßt, letzteres befindet sich in Form dünner Scheiben in einem geräumigen,

¹ B. 16. 1161. — ² Ann. 121. 129.

³ Siehe auch BAEYER B. 12 459 — ⁴ B. 20. 250.

⁵ B. 20. 2916

möglichst langhalsigen und mit gut funktionierendem Kühler versehenen Kolben. Die Reaktionstemperatur wird bis zum Verschwinden der letzten Natriumpartikel beim Siedepunkt des Amylalkohols erhalten.

BAMBERGER bemerkte seinerzeit ausdrücklich, daß die hydrierten Basen auch entstehen, wenn man das Natrium allmählich in die kochende alkoholische Lösung einträgt, jedoch in erheblich geringerer Menge; wendet man dabei Äthylalkohol an, so sinkt die Ausbeute auf ein Minimum herab, und der weitaus größte Teil des z. B. verwandten Naphtylamins geht unverändert aus dem Reduktionsprozeß hervor. (Siehe weiterhin.)

Für gewöhnlich sollte man folgender Art arbeiten.

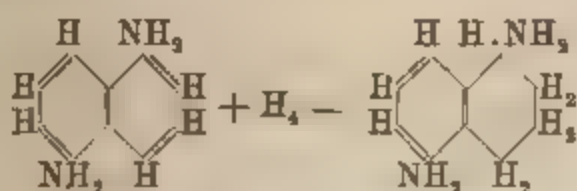
Nachdem das Natrium, von welchem das Anderthalb- bis Zweifache der von der Theorie geforderten Menge angewandt wird, sich aufgelöst hat — bei Anwendung von 15 g, denen in der Regel 150 g Amylalkohol entsprechen, sind dazu etwa 30 Minuten erforderlich — wird die noch heiße Flüssigkeit in Wasser gegossen, die leichtere Schicht abgehoben, mit Pottasche getrocknet, der Amylalkohol mit Benutzung eines Kolonnenaufsatzes abdestilliert und der Rückstand entweder durch Krystallisation oder fraktionierte Destillation gereinigt. Die Ausbeuten schwanken zwischen 40 und 80% der Theorie, in vereinzelten Fällen erreichen sie fast die theoretische Zahl.¹

Später hat er² dann angegeben, daß man auch beim Eintragen des Natriums, und zwar in Portionen von je 4—5 g, in die siedende Lösung zum Ziele komme, ja, daß diese Art zu arbeiten, unstreitig zweckmäßiger ist, als das Einfließenlassen der amyalkoholischen Lösung zur Gesamtmenge des Natriums, weil letzteres so langsamer und ergiebiger zur Wirkung komme. Nur in denjenigen Fällen, in welchen die entstehende Hydrobase zu unbeständig ist, um längeres Erhitzen auf 130° ohne Gefahr zu ertragen, dürfte es ratsamer sein, das gesamte Natrium auf einmal in Reaktion zu bringen. In jedem Falle aber muß man gegen das Ende der Operation, sobald

¹ B. 20. 3075. — ² B. 22 944

Die Auflösung des Metalls anfängt träge zu werden, durch nachträglichen Zusatz kochenden Amylalkohols der Reaktion zu Hülfe kommen.

Die Hydrierung des 1.5-Naphtylendiamins (Schmelzpunkt 189°) geschah also z. B. so. 14 g der Base wurden in 200 g kochendem Amylalkohol gelöst und mit 18–20 g in Scheiben geschnittenen Natriums in Portionen von je 4–5 g versetzt. Dabei schlug die anfangs dunkelrote Farbe der Flüssigkeit in ein helleres Braun um. Da das salzsaure Salz des entstandenen 1.5-Tetrahydro-naphtylendiamins



in Wasser sehr leicht, in Amylalkohol aber äußerst schwer löslich ist, konnte ihm die hydrierte Base durch öfteres Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser quantitativ entzogen werden.

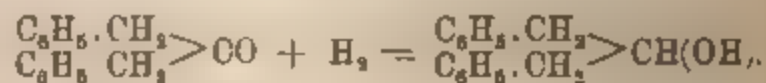
Das Verfahren bietet vor der Anwendung der Jodwasserstoffsäure viele Vorteile. Man operiert in offenen Gefäßen, kann größere Quantitäten auf einmal in Angriff nehmen und erreicht — wenn auch nicht ausnahmslos — die gleichen Resultate wie mit jener. So gelingt es ohne Schwierigkeit in das Phenanthren 4 Wasserstoffatome einzuführen, zu welchem Zwecke man sonst den Kohlenwasserstoff 6–8 Stunden im Einschlußrohr mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 220 – 240° erhitzen mußte. In vereinzeltten Fällen beobachtet man sogar Reduktionswirkungen, zu welchen das Jodwasserstoffverfahren überhaupt nicht befähigt ist. So nimmt das Keton, welches der genannten Säure bei 100° widersteht, durch Natrium und Amylalkohol 4 Atome Wasserstoff auf, und wird das der Hydrierung bisher gänzlich unzugängliche Diphenyl, welches durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 280° nicht beeinflusst wird, nach diesem Verfahren mit Leichtigkeit zu mehr als 70% in ein flüssiges Tetrahydroderivat übergeführt.

Anthracen nimmt so nur 2 Atome Wasserstoff während Jodwasserstoff und Phosphor eine vollständige Hydrierung ermöglichen, und auf dem Gebiete der ringigen, so sehr viel schwieriger reduzierbaren Kohlenwasserstoffe, versagt die Methode überhaupt ihren Dienst. Das Verfahren gestattet also nicht die Addition bis zur höchsten Hydrierungsstufe, vielleicht läßt sich das erreichen, wenn der Amylalkohol durch ein siedendes Produkt, z. B. durch sekundären Oktylalkohol, der bei 180° siedet, ersetzt wird.

Beim Anilin² ist derselbe allerdings ohne Erfolg versucht worden, und ebensowenig gelang es Böttger³, das Anhydrid der Kampfersäure in siedender Naphthalenlösung mit Natrium und Borneol (einem Alkohol, Siedepunkt 212°) zu reduzieren.

Das Natrium verwendet man in ätherischer Lösung so, daß man die zu reduzierende Substanz in dem 6-fachen Volum nicht entwässerten Äthers löst und das Metall einträgt, oder man löst den Körper in absolutem Äther, Benzol etc., daß Natrium in dieser Flüssigkeit zu Boden sinkt, und schichtet sie nunmehr auf Wasser.

BOGDANOWSKA⁴ kam durch Behandeln des Dibenzylketons zum entsprechenden sekundären Alkohol, indem sie das Keton in Äther löste, diese Flüssigkeit auf eine Lösung von Natriumbikarbonat goß und Natrium in kleinen Stückchen unter Kühlung des Kolbens mit Wasser zugab. Die Reaktion dauert 6—7 Tage. Man verwendet mindestens das dem Keton gleiche Gewicht an Natrium und dafür sorgen, daß genügend Bikarbonat vorhanden ist, um das Auftreten von Ätznatron zu vermeiden. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln steigt die Ausbeute auf 80% der theoretisch möglichen Menge an Dibenzylkarbinol.



¹ B. 25. 3345 — ² B. 22. 1311. — ³ B. 25. 1792.

⁴ B. 25. 1272.

Die Verwendung des **Natriumamalgams** entspricht ganz der des Natriums, nur wirkt es weniger heftig als dieses.

Man erhält es bekanntlich durch direktes allmähliches Eintragen von Natrium in Quecksilber, das sich am besten in einem Porzellanmörser befindet. Wegen der dabei auftretenden giftigen Quecksilberdämpfe muß man unter einem gutziehenden Abzuge arbeiten. Man mache es womöglich 2¹/₂°/eig, weil es sich dann, wie TAEEL¹ angiebt, pulvern und durch ein Porzellansieb schlagen läßt, so daß nicht über erbsengroße Stücke erhalten werden.

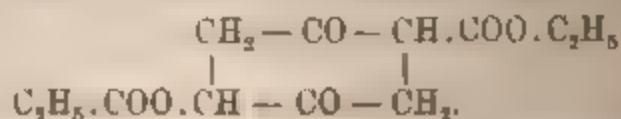
Von der richtigen Beschaffenheit des Amalgams hängt nach Übereinstimmung aller ausschlaggebenden Experimentatoren² das Gelingen empfindlicher Reaktionen durchaus ab. Man erhält es nach ASCHAN³ durch Herstellung aus einem sorgfältig gereinigten Quecksilber in einem Gefäß, in dem seine Verunreinigung durch fremde Metalle ausgeschlossen ist. Ein Gehalt des Amalgams an Kohlenstoff ist auch zu vermeiden, weshalb das angewandte Natrium sorgfältig von Öl befreit werden muß. Dem genannten Autor zufolge rufen die Beimengungen im Quecksilber wahrscheinlich galvanische Ströme hervor, welche den Wasserstoff in Form von Molekülen und somit unwirksam entbinden. ASCHAN hat auch die Methode aufgefunden, bei welcher die Leistungsfähigkeit des Natriumamalgams als Reduktions-, resp. Wasserstoffadditionsmittels am vollendetsten zum Ausdruck kommt, das ist bei Anwesenheit von Kohlensäure. Wenn man z. B. das Natriumsalz der Benzoesäure mit Natriumamalgam in wässriger Lösung kocht, findet allerdings Hydrierung statt, allein die Reaktion verläuft am so träger, je mehr Alkali sich in der Lösung ansammelt. Zeitweiliges Abstumpfen desselben mit Mineralsäuren hilft wenig, das Amalgam wird dann wohl rascher verzehrt, aber der Wasserstoff wird nicht fixiert. Dagegen geht die Hydrierung schnell und vollständig vor sich,

¹ B. 22. 1870. — ² B. 25. 1255. — ³ B. 24. 1865.

wenn man das entstehende Alkali fortwährend durch Kohlensäure bindet. Er arbeitete speziell folgender Art:

50 g Benzoesäure werden in 250 ccm Sodaaugung (10%) gelöst und die Lösung in einem starkwandigen, mit Luftkühlrohr versehenen Kolben, der in ein geräumiges kochendes Wasserbad eingesenkt ist, mit 2½ kg Natriumamalgam in Portionen von 300–400 g zusammengebracht. Durch ein weites Glasrohr wird während der Dauer der Operation ein schwacher Strom von Kohlendioxyd in die Lösung eingeleitet, infolgedessen fast aller Wasserstoff fixiert wird. Von Zeit zu Zeit ist es nötig, das zerflossene Quecksilber zu entfernen und auch kleine Mengen von Wasser zuzusetzen, sobald Natriumbikarbonat auszukrystallisieren beginnt. Nach 20–25 Stunden ist die Reaktion beendet, was man daran erkennt, daß nach dem Ansäuern einer kleinen Probe der Flüssigkeit eine Säure ausfällt, die im Gegensatz zur Benzoesäure auch nach mehrstündigem Stehen in der Kälte flüssig bleibt. Diese neue Verbindung ist Tetrahydrobenzoesäure.¹ Nebenbei sei bemerkt, daß man von ihr zur Hexahydrobenzoesäure kommt, wenn man sie Bromwasserstoffsäure addieren läßt, was sie unter Aufhebung der letzten in ihr enthaltenen doppelten Bindung leicht thut, und nun mit Hydrobromprodukt wiederum mit Hilfe von Natriumamalgam das Bromatom durch Wasserstoff ersetzt.

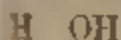
Mit Hilfe dieser Reduktionsmethode hat BAYER² jetzt auch den einfachsten Zucker aus der Inositgruppe, den „Chinit“ synthetisch aufgebaut. Inosit ist nach MAQUENNE ein Zucker $C_6H_{12}O_6$ mit geschlossener Kette, ein Hexamethylderivat. Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat auf Bernsteinsäureäthylester erhält man bekanntlich Succinylbernsteinsäureester



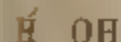
Die aus dieser Verbindung zu erhaltende Succinylbernsteinsäure verliert leicht zweimal die Elemente der

¹ B. 24. 2619. — ² B. 25. 1038.

Kohlensäure, was zum Diketohexamethylen $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CO} \quad \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 \end{array}$ führt. Die Wasserstoffaddition an diesen ringförmigen Atomkomplex führte BAEYER so aus, daß er 5 g des Ketons und 260 g Natriumamalgam in einer Lösung von Natriumbikarbonat unter Durchleiten eines starken Kohlensäurestromes ca. 7 Stunden aufeinander wirken ließ, wobei das Eintragen des Natriumamalgams anfangs in kleinen Portionen stattfand. Das Produkt der Reaktion

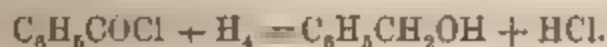


ist $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ dieses Glykol, das Dioxyhexamethylen „Chinit“



hat das Aussehen und verhält sich ganz wie ein Zucker der Inositgruppe.

Früher hat man auch salzsaures Gas ins Natriumamalgam geleitet, und LIPPMANN¹ bekam auf diesem Wege nach dem Überschichten von flüssigem Amalgam mit Benzoylchlorid Benzylalkohol.



Auch beim Natriumamalgam erhöht und beschleunigt, also wie beim Natrium, die Abstumpfung des entstandenen Natriumhydroxyds durch eine Säure die Wirkung. Wie sehr die Wirksamkeit je nach den Versuchsbedingungen variieren kann, beweisen die zahlreichen hydrierten Phtalsäuren, die BAEYER² mit seiner Hilfe erhalten hat. Daß es aber recht häufig angebracht ist, das teilweise verbrauchte Natrium durch eine Säure, die nicht Kohlensäure zu sein braucht, abzustumpfen, geht aus dem glänzenden Erfolge hervor, mit welchem EMIL FISCHER³ für die Synthese des Traubenzuckers die Laktone in saurer Lösung reduziert hat.

¹ Z. Ch. 1865. 700. — ² Ann. 251. 290. — ³ B. 23 932.

Das Lakton oder der laktonhaltige Sirup wird in einer Schüttelflasche in 10 Teilen Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert, bis zur beginnenden Eisbildung in einer Kältemischung gekühlt und dann eine kleine Menge $2\frac{1}{2}^0$ oigen Natriumamalgams eingetragen. Beim kräftigen Umschütteln wird dieses rasch ohne Entwicklung von Wasserstoff verbraucht. Man fährt mit dem Zusatze des Amalgams unter dauerndem Schütteln und zeitweisem Abkühlen fort, während durch häufigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Reaktion der Flüssigkeit stets sauer erhalten wird, bis gegen Ende der Operation Wasserstoff entweicht. Die Menge des Natriumamalgams wird für den einzelnen Fall am besten empirisch ausprobiert, indem man kleine Proben der Lösung, etwa 0.2 ccm, mit FEHLINGScher Flüssigkeit titriert. Das Maximum der Reduktion der Kupferlösung bezeichnet den Punkt, an dem die Reduktion unterbrochen wird. Reine Laktone brauchen etwa ihre 10—15fache Menge an $2\frac{1}{2}^0$ oigem Amalgam.

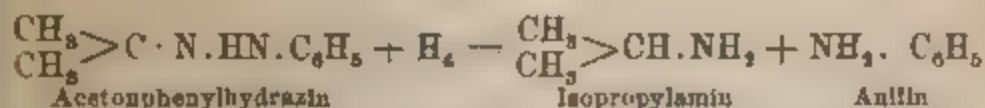
WEIDEL¹ verwandte es dagegen in alkalischer Lösung und löste 40 g Nikotinsäure in 800 ccm 25^o oiger Kalilauge. Er kochte so lange unter allmählicher Zugabe von 4^o oigem Natriumamalgam, bis die Ammoniakentwicklung aufhörte, was nach 3—4 Stunden der Fall war.

Das Natriumamalgam wird außerdem in alkoholischer, ätherischer und essigsaurer Lösung verwendet. CLAUS² trug z. B. in reines Bittermandelöl, das in dem 5—6fachen Gewicht nicht entwässerten Äthers aufgelöst war, einen Überschuss von teigartigem Natriumamalgam ein. Es trat sofort energische Reaktion ein, durch welche der Äther ins Sieden geriet, weshalb stark gekühlt wurde, da die Produkte um so weniger gefärbt ausfielen, je niedriger die Temperatur gehalten worden war.

TAFEL³ hat eine sehr bequeme Methode zur Darstellung von Aminen auf der Reduktion von Hydrazonen gegründet. Phenylhydrazin tritt bekanntlich mit Alde-

¹ M. Ch. 11 510 ² Ann. 137. 92. — ³ B. 22. 1855

Hyden und Ketonen unter Wasserausscheidung in quantitativer Weise zu ihnen zusammen, und ihre Reduktion muß dann 2 Aminkörper liefern



Die Ausführung dieser erfolgt in folgender Art: Die Hydrazone werden in der 10–20fachen Menge Alkohols gelöst oder suspendiert und dann unter fortwährendem Schütteln und Kühlen je 25 ccm Eisessig auf einmal und hierauf 250 g 2½%iges Amalgam allmählich eingetragen. Die Temperatur wird innerhalb 2–3 Grade konstant gehalten, und man sorgt dafür, daß vom Eisessig stets ein ziemlicher Überschufs vorhanden ist. An Amalgam wurde immer das Doppelte der theoretischen Menge angewendet, und die Verarbeitung von 3500 g Amalgam erforderte etwa 2 Stunden. Nach beendeter Reaktion, bei welcher sich zum Schluß Natriumacetat ausscheidet, wird direkt mit Natron übersättigt und destilliert. Hochsiedende Basen trennt man nach TAFEL vom Anilin, daß man das Wasserdampfdestillat mit Schwefelsäure oder Salzsäure genau neutralisiert und auf dem Wasserbade einengt. Extraktion mit Äther entfernt dann alles Anilin. (Siehe MILLERS Methode S. 446.)

Natriumhydrosulfit, NaHSO_3 , in dem man ein brauchbares Mittel für Reduktionen erwarten sollte, scheint bisher zu diesem Zwecke keine Verwendung gefunden zu haben. Versuche des Verfassers in einem Spezialfalle, für den es geeignet schien, ergaben kein Resultat.

SAYTZEFFS¹ Arbeiten beweisen die stark reduzierende Kraft des mit Wasserstoff beladenen **Palladiums**. Er führte mittelst desselben z. B. Nitrobenzol in Anilin über. Die Methode läßt an Bequemlichkeit alles zu wünschen übrig.

Die reduzierende Wirkung des **Phenylhydrazins** ist zuerst von BAEYER erkannt worden. HALLER² gelangte

¹ J. pr. Ch. 114. 128. — ² B. 18. 92.

mit seiner Hülfe vom Pseudokumidin zum Pseudokumol. ZINCKE¹ führte mit ihm Chinon in Hydrochinon über. MERZ und RIS² bemerkten gelegentlich ihrer Versuche, das damals noch recht schwer gewinnbare *o*-Nitroanilin³ auf bequemen Wege aus *o*-Nitrophenol zugänglich zu machen, daß sowohl die Ortho-, wie die Paraverbindung heftig mit Phenylhydrazin reagieren. BARR⁴ fand dann im Verfolg dieser Beobachtung, als er Nitrophenol mit 2 Mol. mit Xylol verdünntem Phenylhydrazin (dem Doppelten der Theorie) erwärmte, daß unter heftiger Gasentwicklung eine Umsetzung eintrat, infolge welcher beim Erkalten Krystalle ausfielen, die sich als Amidophenol erwiesen: es war also die Nitro in die Amidogruppe übergegangen.

SEIDEL⁵ fand die gewöhnlichen Reduktionsmittel dem Farbstoff $C_{18}H_{12}N_2O_2$ gegenüber von kaum bemerkbarer Einwirkung. Erhitze er ihn aber mit Phenylhydrazin, welches mit Xylol verdünnt ist, so trat bei 120° unter Lösung eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und alsbald schied sich ein in farblosen Blättchen krystallisierender Körper ab. Bei der Reaktion spaltete sich das Phenylhydrazin quantitativ in 1 Mol. Benzol, 2 Stickstoff- und 2 Wasserstoffatome, welche letztere sich dem Farbstoffe zuaddierten und ihn in die Leukobase $C_{18}H_{14}N_2O_2$ überführten. Anilin und Ammoniak traten nicht auf.

Das Phenylhydrazin mag noch in vielen Fällen von Nutzen sein, da es die Ausführung von Reduktionen durch freiwerdende Wasserstoffatome bei höherer Temperatur in offenen Gefäßen in so bequemer Weise gestattet.

Phosphor und Natronlauge führen Purpurin (Trioxanthrachinon) in Purpuroxanthin⁶ (Metadioxyanthrachinon) über.

Die **phosphorige Säure**, welche als reduzierendes Agens keine besonderen Vorteile bietet, ist nur selten für diesen Zweck verwendet worden.

¹ B 18, 787. - ² B 19, 1754.

³ Siehe B 25, 985 und D. R.-P. 66060.

⁴ B 20, 1498. - ⁵ B. 23, 186. - ⁶ Ann. Ch. Ph. 5, 18, 224.

Auch **Schwefelwasserstoff** wirkt auf organische Substanzen reduzierend, jedoch kaum in neutraler oder saurer Lösung. Im letzteren Falle erreicht man noch vielleicht dann eine Einwirkung, wenn man ihn in statu nascendi anwendet was man so erreichen kann, daß man in saure Lösungen Schwefelzink, Schwefelbaryum oder Schwefelcalcium etc. etc. einträgt.

Nach MERZ und WEITH soll er auch in Gegenwart von Kupferpulver besser wirken.

BERNTHSEN¹ erwähnt, daß Methylenrot (leicht durch Zink und Salzsäure, aber auch durch Zinnchlorür und Salzsäure, sowie) durch Schwefelwasserstoff reduziert wird



Fast niemals in dieser Form verwendet, ist er ein häufig kaum zu ersetzendes Mittel für Reduktionswirkungen in alkalischer Lösung. Seine Wirkung beruht bekanntlich darauf, daß seine beiden Wasserstoffatome sich mit Sauerstoff zu Wasser verbinden, während der Schwefel in solcher abgeschieden wird, resp. im überschüssigen Schwefelalkali gelöst bleibt. Arbeitet man in ammoniakalischer Lösung, so kann man schließlich durch längere Zeit fortgesetztes Kochen mit Wasser seinen gesamten Überschuss wieder entfernen.

Gewöhnlich verfährt man so, daß man nach Zusatz von Ammoniak zu der zu reduzierenden Flüssigkeit in diese Schwefelwasserstoff einleitet, wenn nötig, wiederum Ammoniak zusetzt und das Schwefelwasserstoffeinleiten wiederholt u. s. f.

ZININ² reduzierte die erste Nitrogruppe auf diesem Wege zur Amidogruppe, indem er Nitrobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium in Amidobenzol überführte. Dies war die erste Darstellung einer stickstoffhaltigen Base aus einem stickstofffreien Körper, dem Benzol, auf synthetischem Wege, und sie erregte in der damaligen Zeit als ein Schritt zum Aufbau von Alkaloiden außerordentliches Interesse.

¹ Ann. 251. 23. — ² Ann. 44. 283

Durch **Schwefelammonium** kann man bei Anwesenheit mehrerer Nitrogruppen eine nach der anderen reduzieren. Und man kann sogar Orthonitroanilin¹ selbst stundenlang mit Schwefelammonium kochen, ohne daß seine neben der Amidogruppe vorhandene Nitrogruppe angegriffen wird. Früher hielt man diese Methode überhaupt für die einzige in solchem Falle brauchbare, jedoch kann man dies auch mit anderen Reduktionsmitteln erreichen.

Sehr häufig verwendet man alkoholische Lösungen von Schwefelammonium, welche etwas schwächer zu wirken scheinen, als wässrige. So giebt SCHULZE² an, daß *m*-Nitrobenzamid durch wässriges, nicht durch weingeistiges Schwefelammonium reduziert wird.

Bei vielen Gelegenheiten bietet aber auch sonst die alkoholische Lösung große Vorzüge. So teilen FRIEDLÄNDER und OSTERMAIER³ mit, daß sie für die Darstellung des Karbostyrils nur die Methode von MORGAN⁴ zweckmäßig fanden, welche in der Reduktion des Orthonitrozimmtsäureesters mit wässrigem Schwefelammonium besteht, wenn sie die wässrige Lösung durch eine alkoholische ersetzen. Bei MORGANS Reduktion der freien Nitrosäure beeinträchtigt die Bildung bedeutender Mengen harziger Produkte nämlich wesentlich die Ausbeute und erschwert die Reinigung des Karbostyrils. Verwendet man bei Darstellung von Karbostyryl aus Orthonitrozimmtsäureester dagegen alkoholisches Schwefelammonium, so verläuft die Reaktion ohne die geringste Harzbildung, indessen entsteht hierbei neben Karbostyryl stets in größerer oder geringerer Menge ein dem Karbostyryl ähnlicher Körper, das Oxykarbostyryl, der bei der Reduktion mit wässrigem Schwefelammonium nur spurenweise auftritt, ohne daß es ihnen gelang, durch Variieren der Konzentration resp. der Quantität des Reduktionsmittels oder der Dauer der Einwirkung seine Entstehungsbedingungen zu präzisieren. Zur Gewinnung beider Substanzen verfahren sie in folgender Weise:

¹ B. 25. 987. — ² Ann. 251. 158. — ³ B. 14. 1916

⁴ Ch. N. 36. 269.

Orthonitrozimmtsäureester wird in Portionen von 30–40 g mit einem Überschuss von konzentriertem alkoholischen Schwefelammonium einige Stunden im Wasserbade in starkwandigen Sodafaschen erwärmt. Nach vollendeter Reduktion scheidet sich aus der erhaltenen Flüssigkeit ein Teil des Oxykarbostyrils als Ammoniaksalz in glänzenden Blättchen aus und kann durch Abfiltrieren gewonnen werden. Die alkoholische durch ausgeschiedene Schwefel stark braun gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit sehr verdünnter heißer Natronlauge extrahiert. Kohlensäure fällt aus der alkalischen Lösung reines Karbostyryl, während Oxykarbostyryl sich erst auf Zusatz von Schwefelsäure ausscheidet.

Zur Reduktion einer Nitrogruppe von dreien eignet sich ebenfalls alkoholisches Schwefelammonium. Schon TIEMANN¹ hatte Trinitrotoluol zu Dinitrotoluidin reduziert. Die schlechte Ausbeute, welche BEILSTEIN² nach dem Verfahren erhielt, veranlaßte ihn, ein bessere Ausbeute lieferndes, von ihm aufgefundenes mitzuteilen. Nach ihm ist es vorteilhafter, 1 Teil Trinitrotoluol mit 2 Teilen Weingeist anzurühren und dazu allmählich die theoretische Menge Schwefelwasserstoff (3 Mol.) in Form einer konzentrierten wässrigen Lösung von Schwefelammonium zuzufügen. Nach jedem Zusatz desselben reibt man den Niederschlag gut durch, läßt dann kurze Zeit stehen und fällt endlich mit Wasser. Den abfiltrierten und gewaschenen Rückstand kocht man so lange mit verdünnter Salzsäure aus, als Ammoniak in dieser noch eine Fällung verursacht. Durch Umkrystallisieren erhält man schließlich reines Dinitrotoluidin.

BADER³ erhielt in folgender Art mit fast quantitativer Ausbeute aus Trinitrobenzol Dinitroamidobenzol: 15 g von ersterem werden mit 450 ccm absolutem Alkohol in einem geräumigen Kolben übergossen und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, bis sich alles gelöst hat. Alsdann läßt man aus einem Scheidetrichter

¹ B. 3. 218. — ² B. 13. 243. — ³ B. 24. 1654.

durch die Kühlröhre tropfenweise ca 90 ccm Schwefelammonlösung einfließen, wobei jedoch der Kolbeninhalt fortwährend in starkem Sieden erhalten werden muß. Schon durch die ersten Tropfen des zugesetzten Reduktionsmittels wird die Lösung braunrot gefärbt. Nachdem alles eingeflossen ist, läßt man noch 1—1½ Stunden weiter sieden und gießt dann unter heftigem Rühren in 2—3 eiskalten Wassers, wobei sich das Dinitroanilin sogleich in gelben Flocken ausscheidet.

Alkoholisches Schwefelammonium wird auch als reduzierendes Agens im Einschlußrohr verwendet, so von SCHOPFF zur Reduktion der *m*-Nitro-*p*-Anilindobenzoesäure.

BEILSTEIN und KURBATOW¹ ließen auch in der Hoffnung, nur eine Nitrogruppe im Chlordinitrobenzol zu reduzieren, alkoholisches Schwefelammonium auf diesen Körper einwirken, erhielten aber nicht Chlornitroanilin, sondern ein schwefelhaltiges Derivat, entstanden durch Austausch von Chlor gegen Schwefel. Versuche auch in anderen Reihen überzeugten sie, daß Schwefelwasserstoff auf Chlornitroderivate nur dann reduzierend einwirkt, wenn in den Nitrokörpern die Nitrogruppe nicht neben Chlor oder einer anderen Nitrogruppe gelagert ist, also z. B. im symmetrischen Nitrodichlorbenzol. In allen anderen Fällen wird durch Schwefelwasserstoff das Chlor oder die Nitrogruppe gegen Schwefel oder Schwefelwasserstoff ausgewechselt.

Schweflige Säure² wirkt nur auf wenige Verbindungen reduzierend und dient vorwiegend zur Überführung von Chinonen in Hydrochinone. Durch die wässrigen Chinonlösungen wird schwefligsaures Gas geleitet. Beim Chinon par excellence wird die Flüssigkeit durch Bildung eines Zwischenproduktes, des Chinhydrons, erst braun,

¹ B. 11. 2056

² Nach NEUMANN entwickelt man schwefligsaures Gas an einem Kippschen Apparat, welcher mit roher konzentrierter Schwefelsäure und einem zu Würfeln verarbeiteten Gemisch von 3 Teilen Calciumsulfit und 1 Teil Gips gefüllt ist. 0.5 kg erzeugen einen ungefähr 30 Stunden anhaltenden konstanten Gasstrom. (B. 20 1584.)

entfärbt sich aber wieder unter Bildung von Hydrochinon, das mit Äther extrahiert wird. (Siehe S. 388.)

CLAUS und BERKEFELD¹ fanden die Überführung des 1.5. Dichlor. 1.2. xylo. 3.6. chinon ins Hydroderivat auffallend schwierig. Selbst durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure ist die Reaktion nicht zu erzwingen, und für die Einwirkung von schwefliger Säure ist es nötig eine konzentrierte wässrige Lösung von ihr mit dem Chinon einige Zeit im Einschlußrohr auf 100° zu erhitzen.

Mit **Traubenzucker** oder Milchzucker reduziert man so, daß man zu alkalischen Lösungen eine etwa 10%ige Lösung derselben setzt und alsdann zum Kochen erhitzt. Er wird vielfach zur Reduktion von Farbstoffe liefernden Verbindungen verwendet.

Mit **Zink** kann man in neutraler Lösung Wasserstoff entwickeln und auf diese Art in solcher reduzierend wirken. Viele Ammoniaksalze und Aminsalze entwickeln nämlich in Gegenwart von ihm und Eisen bei gewöhnlicher Temperatur, aber besser noch bei 40° und darüber aus Wasser Wasserstoffgas, und LORIN² gelang es durch Einwirkung von Zink und Eisen auf eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur das zur Lösung zugesetzte Aceton in Isopropylalkohol umzuwandeln.

LEYKAUF³ giebt an, daß eine Lösung von Kupfervitriol in 3 Teilen Wasser, nachdem sie auf 90° erhitzt ist, beim Einbringen von Zinkblechen eine bedeutende Menge Wasserstoffgas entwickelt.

LIEBERMANN⁴ und SCHOLZ gelang es in dem Bromwasserstoffadditionsprodukt der Phenylpropionsäure das Bromatom durch Wasserstoff zu resubstituieren, ohne gleichzeitig Wasserstoff anzulagern, indem sie das Phenylpropionsäurehydrobromid mit seinem doppelten Gewicht Zinkfeile (nicht etwa Zinkstaub) und seinem Zehnfachen an absolutem Alkohol 3—4 Stunden am Rückflußkühler kochten.

¹ *J. pr. Ch.* 151 585. — ² *Ann.* 139 374 — ³ *J. pr. Ch.* 19. 124.

⁴ *B.* 25. 950.

Für gewöhnlich reduziert man mit Zink aber in alkalischer Lösung. Um ihm eine möglichst große Oberfläche zu geben, läßt man es im geschmolzenen Zustand (etwa aus der Flamme des Gasgebläses) in einzelnen Tropfen auf Thonteller fallen und zerschneidet die erhaltene Folie, wenn es nötig sein sollte. Nach beendeter Einwirkung kann man es aus den Lösungen dann durch Kohlensäure ausfällen. Man verwendet wässrige und alkoholische Kalilauge. Nach ZAGOUMENNY¹ eignet sich die letztere Form speziell für die Reduktion von aromatischen Ketonen zu Alkoholen. Benzophenon geht, auf diese Art behandelt, z. B. in Diphenylkarbinol über, während es mit Essigsäure und Zink Benzopinakon liefert.

Aber auch in saurer Lösung, die jetzt meist eine alkoholische ist, findet es Verwendung. Schon GIRARD² führte auf diesem Wege Schwefelkohlenstoff CS_2 in Trimethylensulfid $(CH_2S)_3$ über. Jetzt giebt man meist zu der betreffenden Lösung das Metall und setzt von Zeit zu Zeit Salzsäure oder Eisessig zu. BISCHOFF³ löst z. B. 5 g Orthonitrobenzoylmalonsäureester in 50 g absolutem Alkohol, gab in die erkaltete Lösung 14.7 g gereinigtes Zinkblechschrot, stellte das Ganze in Eis und leitete nunmehr einen Strom von trockenem salzsauren Gas durch.

Arbeitet man mit Zink in essigsaurer Lösung, so bietet das den Vorteil vor Anwendung der Mineralsäuren, daß das Metall schließlich durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden kann.

PERKIN⁴ verwandte zu Reduktionen Kupferzink und Eisessig. GLADSTONE und TRIBE⁵ erhielten nach folgendem Verfahren über 99%, der Theorie an Grubengas aus Jodmethyl. Granuliertes Zink wird etwa viermal mit einer 2%igen Kupfersulfatlösung übergossen und jedesmal bis zur Entfärbung der Lösung in ihr gelassen. Mit dem gut ausgewaschenen und mit Alkohol benetzten ver-

¹ Ann. 184. 175. — ² Ann. 100. 306 — ³ Ann. 251. 305.
⁴ B. 16. 1031 — ⁵ B. 17. R. 520

Kupfernen Zink wird ein 600 ccm fassender Kolben und ein darauf sitzendes, 36 cm langes und 3 cm weites, als Kühlrohr dienendes Rohr gefüllt. Der das in geeigneter Weise verjüngte Kühlrohr mit dem Kolben verbindende Stopfen trägt in einer zweiten Durchbohrung einen Tropftrichter, durch welchen das, mit Alkohol gemischte Jodmethyl eingebracht wird, während in einem die obere Öffnung des aufsteigenden Kühlers abschließenden Stopfen außer dem Gasableitungsrohre ein zweiter Tropftrichter steckt, durch den zuweilen Alkohol zur Benetzung des Kupferzinks nachgegeben werden kann. 45 g Jodmethyl entwickelten im Laufe von noch nicht 1¹/₂ Stunden 7 l Grubengas aus dem Apparate. Später hat WEIGTH empfohlen, das entweichende Grubengas noch nachträglich wiederum durch Röhren zu leiten, in denen sich mit Alkohol befeuchtetes Kupferzink befindet.

Außerordentlich stark reduzierende Eigenschaften besitzt der **Zinkstaub**.

Zerlegt er doch sogar Kreide unter Kohlenoxydgasentwicklung beim Erhitzen des Gemisches im Verbrennungsrohr quantitativ¹ nach der Gleichung



Er wird bekanntlich bei der Darstellung des Zinks im grofsen erhalten, indem sich in den eisernen Vorlagen, in welche das Zink aus Muffeln oder Röhren destilliert, zuerst eine staubförmige Masse, eben der Zinkstaub, ansammelt, der ein Gemenge von fein vertheiltem Zink mit 10—20% Zinkoxyd ist und häufig Cadmium enthält.

Wir verdanken BAEYER die Einführung dieses wichtigen Reduktionsmittels, welches speziell, zur Reduktion aromatischer Verbindungen verwendet, diese bis zum zugehörigen Kohlenwasserstoff reduziert. Mit seiner Hülfe reduzierten GRÄBE und LIEBERMANN² das Alizarin zum Anthracen, worauf sie dann die Darstellung des künstlichen Krapprotes, ausgehend von diesem im Teer reichlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe, durchführten.

¹ B. 19, 1141. — ² B. 1, 49.

Destillationen mit Zinkstaub führt man stets mit einem großen Überschusse an ihm aus. Am besten destilliert man aus Röhren von schwer schmelzbarem Glase, die im Verbrennungsofen liegen, unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff oder Kohlensäure(?). Sollte die Einwirkung gar zu heftig sein, so mischt man trockenen Sand zu.

Mit ihm sind auch höchst wertvolle Übergänge von stickstoffhaltigen Körpern mit geraden Kohlenstoffketten zu stickstoffhaltigen ringförmigen Atomkomplexen durchgeführt worden. So liefert nach BERNTHSEN¹ das Imid

der Bernsteinsäure $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \end{array} \rangle \text{NH}$ bei der Destillation

mit Zinkstaub $\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} \rangle \text{NH}$ Pyrrol, und als im An-

schluß daran LEBLANC² das Imid der Homophtalsäure,

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \end{array} \rangle \text{NH}$, welches sich vom ersteren nur so

unterscheidet, daß es an Stelle einer CH_2 -Gruppe die Gruppe C_6H_4 enthält, mit ihm destillierte, kam er zum

$\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \text{C} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH} \end{array}$ Isochinolin.

Zinkstaub wirkt selbst bei Kochen mit Wasser schon sehr stark reduzierend. MILLER³ empfiehlt deshalb seine Verwendung zur Ausführung von Reduktionen, die in manchen Fällen ohne Anwendung von Säuren ebenso gut wie sonst in ihrer Gegenwart von statten gehen, und in diesem Falle ohne Bildung von Zinksalzen verlaufen, welche die Untersuchung der Reduktionsprodukte erschweren können. Er speziell spaltete Azofarbstoffe nach diesem Verfahren. Diese zerfallen bei

¹ B. 13. 1047. — ² B. 21. 2299. — ³ B. 13. 269.

der Reaktion unter Wasserstoffaufnahme an der doppelt gebundenen Stickstoffkette und liefern die Komponenten der Amidverbindungen. So giebt Chrysoidin $C_6H_5N: C_6H_4(NH_2)_2$ bei der Reduktion Anilin und Triaminbenzol (Siehe TAFELS Methode S. 436.)

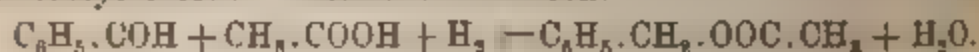
Für gewöhnlich giebt man jedoch Säuren zu und reduziert in Gegenwart von wässriger oder alkoholischer Salzsäure. Diese Reduktionen erfordern oftmals viel Zeit. So kochte SCHLIEPER¹ das α -Naphthindol in alkoholischer Lösung unter zeitweisem Zusatz von Zinkstaub und Salzsäure, bis ein in die Flüssigkeit getauchter Nichtenspan sich nicht mehr blauviolett färbte. Bei Anwendung von 5 g dauerte es 12 bis 15 Stunden, bis die durch diese Reaktion leicht zu verfolgende Überführung in α -Hydronaphthindol beendet war.

Ganz besondere Vorzüge besitzt aber, wie aus KRAFFTS² Ausführungen folgt, der Zinkstaub für Reduktionswirkungen in Gegenwart von Eisessig. Dieses bequem zugängliche und wirksame Wasserstoffgemisch hält die organische Substanz meist leicht in Lösung, verzehrt sich nicht rasch, selbst bei andauernder Verwendung in der Hitze, und ist vom Hauptprodukt ohne besonderen Verlust an Zeit und Material meist leicht zu trennen. Durch die krystallisierbare Säure wird das Metall in Abwesenheit des nicht reduzierbarer Körper auch beim Erwärmen nur sehr langsam angegriffen, und es büßt die Essigsäure ihre Wirkungsweise bis zum Ende der Operation um so weniger ein, als das entstehende Zinksalz sich zu kompakten Krusten vereinigt. Deshalb kann auch zuletzt das lösliche Endprodukt durch einfaches Abgießen der Essiglösung und Ausfällen mit Wasser, falls es darin unlöslich, in wenigen Augenblicken isoliert werden. In Messgefäßen, in denen eine energische Digestion nicht möglich ist, wird allerdings ein Teil des Zinkstaubes durch das sich allmählich absetzende Zinksalz umhüllt; ein, wenn man das Metallpulver nicht auf einmal, sondern nach je 2 bis 3 Tagen portionsweise zufügt, so

¹ Ann. 239. 237. — ² B. 16. 1715.

bietet es auch ohne Verwendung beträchtlicher Menge bis zum Schlusse eine wirksame Oberfläche. Es werden sich übrigens bei Alkoholen z. B., die nach dieser Methode aus Aldehyden reduziert werden, wie es KRAFF¹ gethan, sofort deren Essigester bilden.

Die Schwierigkeiten, auf welche TIEMANN¹ bei Versuchen stieß, den Glukoserulaaldehyd durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam in ein wohlcharakterisiertes Alkoholglukosid überzuführen, veranlaßte ihn, Zinkstaub und Eisessig zur Umwandlung von Aldehyden in Alkohole auf ihre Verwendbarkeit zu prüfen. Er erhitze zu dem Zwecke z. B. Benzaldehyd mit diesen beiden Materialien 12 Stunden am Rückflusskühler zum gelinden Sieden, goss die über dem unangegriffenen Zinkstaub und ausgeschiedenen Zinkacetat stehende Flüssigkeit in Wasser, neutralisierte die saure Lösung mit Soda oder Kreide und nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf. Es erwies sich als Benzylacetat, der entstandene Alkohol wurde also sogleich in acetyliertem Zustande erhalten.



Bei Oxybenzaldehyd² führt diese Reaktion aber schon zu komplizierten Produkten.

Verdünnte Essigsäure ist natürlich auch sehr verwendbar, namentlich, wenn der zu reduzierende Körper in Eisessig unlöslich ist.

FISCHER und TAFEL³ fanden, daß eine verdünnte wässrige Lösung von α -Akroson durch Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbade in einer Stunde völlig reduziert ist. Die filtrierte Flüssigkeit fällten sie mit Schwefelwasserstoff, und das Filtrat hiervon verdampften sie im Vacuum auf dem Wasserbade. Den Rückstand nahmen sie in absolutem Alkohol auf, filtrierten wiederum, worauf auf Ätherzusatz die α -Akrose ausfiel. Sie ist bekanntlich der erste synthetisch dargestellte Zucker, gärt wie der natürliche mit Hefe, ist aber optisch inaktiv.

FISCHER und HEPP⁴ reduzierten Anilidonaphtochinon-anil mit Zinkstaub in einer mit Schwefelsäure versetzten

¹ B. 19. 354. — ² B. 24. 3170. — ³ B. 22. 99. — ⁴ B. 21. 680.

Eisessiglösung (15 g Substanz, 200 g Eisessig, 50 g Schwefelsäure mit 50 ccm Wasser verdünnt, und 70 Teile Zinkstaub), und erhielten Anilin und Naphtalin als Spaltungsprodukte.

V PECHMANN¹ erreichte durch Kochen von Formazylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub, daß dieser Körper Wasserstoff addierte und sich gleichzeitig acetylierte.

Zinkstaub dient auch zur Ausführung von Reduktionen in alkalischen Lösungen.

Man kocht ammoniakalische Lösungen mit dem Metallpulver am Rückflusskühler und benutzt sowohl wässriges wie alkoholisches Ammoniak, welches letztere aus etwa 60%igem Alkohol bereitet wird.

WOHMAN² löste z. B. eine Diazoverbindung in 10 bis 15%igem Ammoniak und setzte Zinkstaub in kleinen Mengen zu, wobei sich die Lösung schwach erwärmte. Sobald dies nicht mehr eintrat, wurde die ammoniakalische Lösung an der Pumpe abgesogen und aus ihr die Hydrazinbase mittelst Äther extrahiert.

ELBS³ fand zur Reduktion des *m*-Dimethylanthrachinons nur folgendes Verfahren zweckmäßig: Je 5 g desselben wurden, fein gepulvert, mit 30 g Zinkstaub gut gemischt und mit 200 ccm konzentriertem wässrigem Ammoniak und 5 ccm einer Lösung von basischem Kupferkarbonat in Ammoniak übergossen. Unter häufigem Umschütteln wird anfangs gelinde erwärmt, schließlich 6 Stunden gekocht unter erneuter öfterer Zugabe einiger Kubikcentimeter Ammoniak, das etwas Kupferkarbonat gelöst enthält. Nach dem Erkalten wird filtriert, das Filtrat zur Trockene gedampft, und der Rückstand mit Alkohol extrahiert, in den der auf diesem Wege erhaltene Kohlenwasserstoff in einer Ausbeute von 20–25% übergeht.

Bei längerer Dauer des Kochens giebt man also von Zeit zu Zeit etwas frisches Ammoniak zu. Doch verläuft die Reaktion nicht immer glatt, so erhielt LAUTEBACH,⁴

¹ B. 25. 3188. — ² Ann. 259. 283. — ³ J. pr. Ch. 149. 15.

⁴ B. 14. 2030.

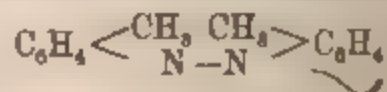
als er freie Binitronaphtolsulfosäure in 1,5 l Wasser löste, dann Zinkstaub und nach kurzem Stehen Ammoniak zufügte, eine blutrote Lösung, aus welcher sich statt des Reduktionsproduktes Krystalle von der Formel $C_{30}H_{12}N_8O_{12}S_3$ abschieden.

Zinkstaub und Natron- oder Kalilauge werden ebenfalls häufig verwendet.

MESSINGER¹ benutzte die Mischung auch, um ein Gemenge von Mono- und Dijodthioxen zu Thioxen zu reduzieren. Ursprünglich hatte er die Reduktion in alkoholischer Lösung mit Natrium ausgeführt. Dieses Reduktionsverfahren besaß in diesem Falle mannigfachen Mangel. Es konnten höchstens 20 g Jodprodukt einmal verarbeitet werden; dann erforderte die Reaktion stets sehr lange Zeit, während welcher das Gemenge fortwährend geschüttelt werden mußte. Ferner verflüchtigte sich durch die langwährende Wasserstoffentwicklung ziemlich viel Thioxen. Endlich gelingt es niemals den Jodkörper völlig zu reduzieren, weshalb schließlich noch eine ziemlich umständliche Trennung des Thioxens von den Jodthioxenen notwendig ist.

Alle diese Übelstände waren vermieden, als er an Stelle von Natrium Zinkstaub und alkoholische Natronlauge als Reduktionsmittel verwendete. Um 100 g Jodprodukt zu reduzieren, wendet man eine Lösung von 100 g Ätznatron in 400 g Alkohol, sowie 150 g Zinkstaub an. In der kalten Natronlauge wird das Jodprodukt aufgelöst, dann der Zinkstaub eingetragen, und nun die Mischung eine Stunde lang unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, nach welcher Zeit die Reduktion vollständig durchgeführt ist. Das Thioxen samt dem Alkohol werden alsdann durch Wasserdampf abgeblasen.

BARSILOWSKY² erhielt das Metaazotoluol



aus dem Metanitrotoluol mit Leichtigkeit durch gelindes

¹ B 18. 1636. — ² Ann. 207. 115.

Erwärmen des letzteren mit Zinkstaub und alkoholischem Kali und nachherige Extraktion mit Äther.

LADENBURG¹ empfiehlt bei derartigen Reduktionen dem Zinkstaub eine kleine Menge Eisenfeile zuzusetzen, doch wird wohl die Zugabe von ammoniakalischer Kupferlösung, indem sie die Entstehung des recht wirksamen Kupferzinks veranlaßt, sich ebenso gut bewähren.

Er führte die Reduktion der Chlortropasäure, die mittelst Natriumamalgam durchaus nicht gelingen wollte, zur Tropasäure leicht und glatt durch, indem er die erstere nach und nach in die zehnfache Menge konzentrierter Kalilauge eintrug und zu der Lösung Zinkstaub und eine kleine Menge Eisenfeile setzte. Um vollständige Reduktion herbeizuführen, ließ er das Reaktionsgemisch 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Wirksamkeit, und gab während dieser Zeit noch mehrmals kleine Mengen Zink und Eisen zu, so daß stets Wasserstoffentwicklung sichtbar war. Dann wurde mit Wasser verdünnt, vom überschüssigen Metall abfiltriert, mit Salzsäure übersättigt und das Zink durch kohlensaures Natrium ausgefällt. Schüttelt man schließlich das Filtrat nach dem Ansäuern mit Äther aus, so geht in diesen die Tropasäure über.

BAMBERGER und BERLÉ² versuchten vergeblich Carvakrol, welches sie in schmelzendem Ätzkali bei einer Temperatur von 180—220° lösten, durch Zinkstaub zu reduzieren.

Von DECHEND³ rührt das Verfahren zur Reduktion von Nitroverbindungen mittelst Zinkstaub und Eisen oder ohne Letzteres unter Anwendung wässriger Salzlösungen her.

Man erhitzt z. B. 100 Teile Nitrobenzol auf 130° und trägt unter Umrühren eine Mischung von 100 Teilen einer wässrigen, bei 103° siedenden Lösung von Calciumchlorid und 100 Teilen Zinkstaub ein. Die Reaktion tritt sofort ein. Zur Gewinnung der Reduktionsprodukte entzieht man sie dem Zinkoxyd durch Alkohol, Benzol etc. Man kommt so zu Azoxybenzol, Azoxynaphtalin u. s. w.

¹ Ann. 217. 11. — ² B. 24 3208. — ³ D. R.-P. 43230.

Wie Calciumchlorid wirken auch Natriumchlorid, Kaliumkarbonat, Kaliumacetat u. a. m.

Weit häufiger als das Zink wird das **Zinn** für Reduktionen verwendet, zu denen es ebenfalls in sauren und alkalischen Flüssigkeiten dienen kann.

Man verwendet das Zinn in Form von Granalien oder als Zinnfolie.¹ Nach TREADWELL² granuliert man Zinn, indem man es bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt und durch ein Sieb (ein Eisenblech mit wenigen Löchern), das dicht über kaltes Wasser gehalten wird, giefst. Man erhält so massive birnförmige gleichmäßige Körner von halber Erbsengröße. Als Säure dient gewöhnlich Salzsäure (selten Bromwasserstoffsäure), weil diese nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff durch Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt werden kann, auf diese Art das reduzierende Agens also leicht wieder von dem Ausgangsmaterial zu trennen ist. Das Verfahren rührt von BEILSTEIN³ her.

Reduktionen nach dieser Methode erfordern häufig namentlich in der Kälte, sehr viel Zeit. So liefs LOSSEN Salpetersäureester 14 Tage mit dem Gemisch stehen, um möglichst große Mengen von ihm in Hydroxylamin überzuführen. Andererseits kann die Einwirkung so heftig sein, daß man zu ihrer Mäßigung so verfahren muß, daß man dem eventuell zum Kochen erhitzten Reduktionsgemisch — die Salzsäure wird im allgemeinen recht stark genommen — die zu reduzierende Substanz nur in kleinen Portionen zusetzt oder langsam zutropfen läßt.

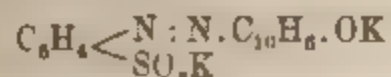
Aus den stark sauren Lösungen wird selbst in bedeutender Verdünnung das Zinn durch Schwefelwasserstoff nur sehr unvollkommen gefällt. Da das in der Kälte ausfallende Schwefelzinn sich kaum abfiltrieren läßt, ist, wenn irgend möglich, die Fällung in der stark erwärmten Flüssigkeit vorzunehmen. Das Filtrat muß man meist zur Verjagung der freien Salzsäure abdampfen, was anfangs recht gut auf freiem Feuer geschehen kann.

¹ B. 23, 1626 — ² B. 25, 2381, — ³ Ann. 130, 243.

⁴ Ann. Suppl. 6, 221. — ⁵ B. 12, 2039.

auf wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt man wieder Schwefelzinn. Das Filtrat wird wiederum abgedampft und nochmals auf seinen Zinngehalt geprüft, worauf, wenn nötig, eine nochmalige Fällung vorgenommen wird. Beim Eindampfen pflegt schließlich das salzsaure Salz der betreffenden Base herauszukrystallisieren, weil diese Salze meist in den stark salzsauren Mutterlaugen so gut wie unlöslich sind.

Diese Eigenschaft kann man unter Umgehung der Annahmefällung sogar zur direkten Ausfällung mancher Basen verwenden. So erhält man nach SEIDEL¹ salzsaures Amidonaphtol am besten folgender Art: 1 kg Benzol-sulfosaureazonaphtolkalium



unter dem Namen Orange I als Farbstoff im Handel) wird in 5 l Wasser eingerührt und durch Einleiten von Dampf in Lösung gebracht. Diese siedend heiße Lösung wird auf einmal in eine warme Lösung der gerade genügenden Menge Zinnchlorür in 5 l konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 eingegossen. Nach der augenblicklich erfolgten Reduktion läßt man noch 2 l kalte konzentrierte Salzsäure einfließen. Hierdurch scheidet sich fast alles salzsaure Amidonaphtol absolut frei von Zinn und Sulfanilsäure aus. Diese letztere bildet nämlich mit Salzsäure ein leicht lösliches Salz. Sobald die Flüssigkeit auf 40—50° abgekühlt ist, filtriert man und wäscht noch mit verdünnter Salzsäure aus. Ausbeute 360 g.

HÜBNER² verfuhr zur Gewinnung des Reduktionsproduktes folgendermaßen:

10 g Benzorthonitroanilid wurden mit der nötigen Menge feingekörnten Zinns (1 Mol Anilid auf 3 Atome Zinn) gemischt, das Gemisch mit starker roher Salzsäure zu einem dünnen Brei angerührt und in einem Kolben so lange schwach erhitzt, bis das Anilid ganz in Lösung gegangen war. Da auch Zinnchlorür mit Salzsäure unter

¹ *B* 25. 423 u. 976. ² *Ann.* 208. 304.

diesen Verhältnissen Wasserstoff abgibt, so bleibt meist etwas Zinn ungelöst, von dem man die Flüssigkeit abgießt. Ihren eingetrockneten Rückstand rührte er mit etwas gesättigter Ammoniaklösung an und erwärmte ihn mit schwefelhaltigem Schwefelammon, welches das Schwefelzinn löst. Er verwendete anfangs sehr wenig von letzterem und fügte dann noch so lange kleine Mengen desselben hinzu, bis sich die feste Masse nicht mehr zu vermindern schien. Ungelöst bleibt nur das Reduktionsprodukt, das man abfiltriert und gut mit Wasser wäscht. Es ist wohl überflüssig zu bemerken, daß diese Methode nur für in Wasser unlösliche basische Körper verwendet werden kann.

Wasserunlösliche Basen kann man auch so gewinnen, daß man die Lösung mit Natronlauge übersättigt, worauf die Base ausfällt, die von den anhängenden Verunreinigungen durch Umkrystallisieren befreit wird.¹ Hierbei ist es nicht nötig Zinn und Salzsäure vorher zu entfernen, da das ausfallende Zinnhydroxyd sich in überschüssiger Natronlauge löst, und die Säure ja abgestumpft wird. Mit Wasserdämpfen flüchtige Basen bläst man am besten, nachdem das Reduktionsgemisch alkalisch gemacht ist, mit Wasserdampf ab.

Viele Lösungen der reduzierten Körper zeigen speziell nach Entfernen des letzten Anteiles Zinn durch Schwefelwasserstoff beim Eindampfen die unangenehme Eigenschaft, sich dunkel zu färben. Da dies meist auf eine Oxydation durch den Luftsauerstoff zurückzuführen ist, so muß man sie, um das zu verhindern, entweder in einem mit BUNSENSchem Ventil versehenen Kolben eindampfen, oder während des Eindampfens für reduzierende Mittel sorgen, etwa Schwefelwasserstoff durchleiten, oder schweflige Säure resp. hydroschwefligsaures Natrium zusetzen; auch giebt man wohl wieder einen Tropfen Zinnchlorürlösung zu.²

Verträgt eine Base nach dem Entzinnen das Eindampfen in Gegenwart der starken Salzsäure nicht, so muß man sie durch Fällung, etwa durch Natriumkarbonat,

¹ Z. B. B. 15. 1920 u. B. 20. 1878. — ² B. 20. 1148.

oder durch Ausschütteln¹ der mit diesem zur Vermeidung atzenden Alkalis alkalisch gemachten Lösung zu gewinnen suchen.

Auch verfährt man wohl so, daß man die resultierende Flüssigkeit durch Schütteln mit Bleioxydhydrat (siehe Seite 398) oder feuchtem Silberoxyd nach dem Entzinnen von Salzsäure befreit, und das bei dieser Behandlung in Lösung gegangene Metall durch Schwefelwasserstoff wieder fortnimmt. Es sei bei der Gelegenheit bemerkt, daß Chlorsilber in sehr konzentrierter Salzsäure sich leicht löst, was zu beachten ist.

Wie HLASIWETZ und HABERMANN² fanden, ist auch Kupferoxydul zur Fortnahme des größten Teiles von in Lösungen vorhandener Salzsäure brauchbar. Sie brachten die auf 50° erwärmte saure Flüssigkeit in eine Flasche und trugen unter Umschütteln den Kupferoxydulschlamm³ so lange ein, bis sich ein Ueberschuß desselben durch die rötliche Farbe des beim Schütteln entstehenden Schaumes zu erkennen gab. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist vom gelösten Kupfer lichtblau gefärbt, also was zu beachten, noch keineswegs ganz salzsäurefrei. Man filtriert, wäscht, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, dampft etwas ein und entfernt den Rest der Salzsäure schließlich durch Silberoxyd.

Ist das salzsaure Salz wohl beständig, aber die Base selbst sehr empfindlich, so verfährt man auch etwa in der Art, wie es PUKALL⁴ mit dem Orthoamidodiäthylresorcin gethan. Zur Abscheidung dieser in feuchtem Zustande äußerst leicht veränderlichen freien Base sättigte er die Lösung ihres reinen salzsauren Salzes mit Schwefel-

¹ B. 25. 860. — ² Ann. 169. 155.

³ Anmerkung. Solches Kupferoxydul stellt man wohl am bequemsten nach MITSCHERLICH (*J. pr. Ch.* 19 450.) dar: indem man eine wässerige Lösung von 1 Teil Kupfersulfat und 1 Teil Traubenzucker mit so viel Atznatron versetzt, daß sich das gefällte Kupferoxydhydrat wieder löst, worauf man die Flüssigkeit erwärmt. Das Oxydul fällt frei von Hydrat als luftbeständiges Pulver aus.

⁴ B. 20 1148.

wasserstoff und fällte sie alsdann mit Kalkwasser oder kohlensaurem Natrium. Die abgeschiedenen Krystallblättchen wurden mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und an einem vor Luftzug geschützten Orte getrocknet; dieses letztere geschähe wohl besser in einer indifferenten Atmosphäre.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, daß bei der Behandlung von Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure, — wie beim Zink, — unter Umständen gechlorte Amidoverbindungen erhalten werden können. Will man deren Entstehung sicher vermeiden, so reduziert man mit Zinn und Essigsäure. FITTIG¹ teilt z. B. mit, daß bei der Reduktion von Parabromnitrobenzol auf diesem Wege sich neben Bromanilin regelmäßig Chlorbromanilin bildet, und KOCK² erhielt aus 70 g Nitrobenzol bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 29 g Anilin und 17.5 g reines Parachloranilin.

V. MILLER und ROHDE³ reduzierten 25 g Paranitrohydrozimmtsäure, indem sie sie mit 165 g Bromwasserstoff (spez. Gew. 1.49) und 45 g Zinn bei gelinder Temperatur behandelten.

Außer in wässriger reduziert man mit Zinn und Salzsäure auch in alkoholischer Lösung. FRIEDLANDER und WEINBERG⁴ behandelten zur Darstellung des Ortho-amidozimmtsäureesters den Nitroester in alkoholischer Lösung heiß mit Zinn und Salzsäure, bis nach Beendigung der sehr lebhaften Reaktion auf Wasserzusatz keine Trübung mehr entstand. Nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff fällt auf Zusatz von essigsaurem Natrium der Amidoester in hellgelben Nadeln. (Siehe S 69.) Die Reaktion verläuft bei Anwendung von 10 bis 20 g quantitativ.

VON FRIEDLÄNDER und MAHLY⁵ rührt auch die Anwendung ätherischer Lösungen her.

Die Reduktion des Dinitrozimmtsäureesters erfordert wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung

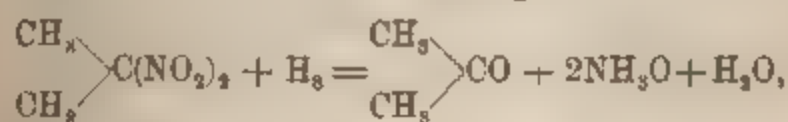
¹ B. 8. 15. — ² B. 20. 1569. — ³ B. 23. 1891.

⁴ B. 15. 1422. — ⁵ B. 16. 852.

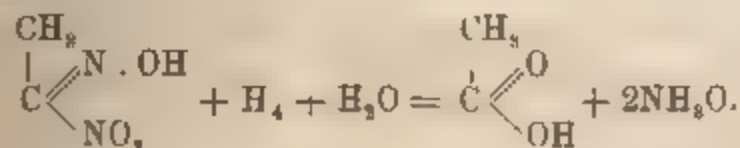
sondere Vorsicht. Alkalische Reduktionsmittel sind ausgeschlossen, und bei Anwendung saurer wird ein Teil des Stickstoffes leicht als Ammoniak unter Bildung leicht flüchtiger Oxysäuren abgespalten. Um jede heftige Reaktion zu vermeiden, wurde deshalb Dinitrozimmturester in Portionen von 10 bis 20 g in Äther gelöst, mit konzentrierter Salzsäure und überschüssigem granulierten Zinn versetzt und in der Kälte 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach vollendeter Reaktion wurde die hellgelbe Lösung mit Wasser verdünnt, vom Äther und Zinn (durch H_2S) befreit und, nach vorherigem Abstumpfen der Salzsäure durch Soda, konzentriert. Schließlich wurde durch Extraktion der mit Salzsäure zur Trockne gedampften Lösung mit Alkohol die Diamidohydrozimmture gewonnen.

Hinsichtlich der Regel, daß bei Reduktion von Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure aus jeder Nitrogruppe eine Amidogruppe wird, ist zu bemerken, daß sie sicher nur zu gelten scheint, solange an einem Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Nitrogruppe sich befindet.

VIKTOR MEYER und LOCHER¹ haben nämlich gefunden, daß Dinitropropan beim Behandeln mit Zinn und verdünnter Salzsäure nicht das erwartete Reduktionsprodukt, sondern Aceton und Hydroxylamin liefert. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung

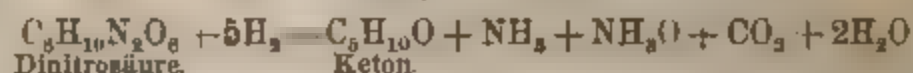


und Äthylnitrolessigsäure lieferte unter diesen Bedingungen (aber nicht mit Natriumamalgam) Hydroxylamin und Essigsäure

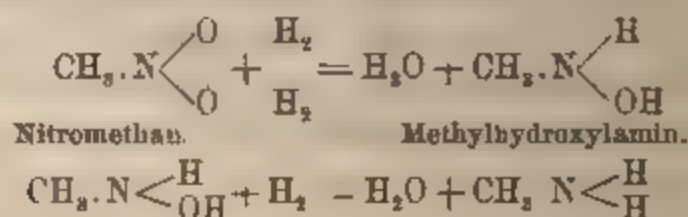


¹ B. 8. 215

Auch KACHLER¹ erhielt bei der Reduktion der Dinitroheptylsäure mit Zinn und Salzsäure Methylisopropylketon, Ammoniak, Hydroxylamin und Kohlensäure.



Wie HOFFMANN und MEYER² mitteilen, können bei diesen Reduktionen sehr merkwürdige Zwischenprodukte, die außerordentlich schwer zu fassen sind, auftreten. So liefert Nitromethan erst Methylhydroxylamin, welches dann weiter in Methylamin übergeht.



Viele Reaktionen gehen weit glatter als mit Zinn und Salzsäure mit saurer **Zinnchlorürlösung** vor sich.

Diese Beobachtung rührt von SPIEGELBERG³ her. Er verfuhr so, daß zur klaren sauren Zinnchlorürlösung, die etwa 150 g Zinn im Liter enthält, die zu reduzierende Nitroverbindung gesetzt wurde. In der Regel tritt schon, ohne daß Erwärmen nötig, beim Umschütteln die Reaktion ein, die bei Anwendung einigermaßen bedeutender Quantitäten bis zum Aufkochen und Übersäumen der Mischung sich steigern kann.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaktion vor sich geht, veranlaßte LIMPRICHT zu versuchen, ob sie sich nicht zur quantitativen Bestimmung der NO₂-Gruppe in den organischen Verbindungen verwenden lasse. Die Umwandlung erfolgt im Sinne der Gleichung



und wirklich läßt sich aus der nicht verbrauchten überschüssig zugesetzten Zinnchlorürlösung, deren Menge durch Titrieren leicht und scharf zu bestimmen ist, der Gehalt an NO₂ in der Nitroverbindung berechnen. Mit

¹ Ann 191. 164. — ² B 24 3528. — ³ B 11 35.

schweren Nitrokörpern arbeitet man im Einschlußrohr bei Wasserbadtemperatur.¹

Im allgemeinen hat die Erfahrung gelehrt, daß ein Verhältnis von 40 g Zinnsalz in 100 ccm reiner Salzsäure (spez. Gew. 1,17) mit das beste für die Reduktionsfähigkeit ist, von dem im Spezialfall aber auch abgewichen wird. So giebt KERN² in einem auffallenderweise versagten Reichspatent folgende Vorschrift für die Reduktion des Perchlormerkaptans CCl_3SCl zu Thiophosgen CSCl_2 .

20 Teile Perchlormerkaptan werden mit einer Lösung von 27 Teilen krystallisiertem Zinnsalz in 10 Teilen Salzsäure und 7 Teilen Wasser 12 Stunden unter Luftabschluß bei 30—35° unter kräftigem Umrühren digeriert und das entstandene CSCl_2 wird hernach abgehoben oder direkt abdestilliert.

Wer einmal Thiophosgen nach den Angaben von RATHKE³ durch Reduktion von Perchlormerkaptan mit pulverförmigem Silber — alle andern von ihm versuchten Mittel erwiesen sich als noch weniger brauchbar — dargestellt hat, wird den Fortschritt ermessen können, den die Kunst des Reduzierens in den letzten 18 Jahren gemacht hat.

Häufig empfiehlt es sich, der sauren Zinnchlorürlösung etwas metallisches Zinn zuzusetzen.

Zinnchlorür ist auch eines der wenigen Mittel, mit deren Hilfe man nitrobenzylierte Basen zu falsbaren Produkten zu reducieren vermag; so erhielten LELLMANN und MAYER⁴ nach vielen vergeblichen Versuchen Ortho-Namidodibenzylanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$, als sie 1 g sehr fein verriebenes Dinitrodibenzylanilin und 15 g Zinnchlorür in ein Kölbchen gaben, und unter Kühlung mit Eiswasser Eisessig und schließlich allmählich 50 g konzentrierte Salzsäure zugaben. Von Eisessig und Salzsäure verwendeten sie ungefähr gleiche Volumina. Unter wiederholtem Umschütteln und fortgesetztem Kühlen, da

¹ B. 11. 40. — ² P. A. 5430. — ³ Ann. 167. 204.

⁴ B. 25. 3584

eine plötzliche Reaktion vermieden werden muß, geht die Umsetzung langsam vor sich, und ist beendet, wenn sich keine gelben Partikelchen des Nitrokörpers zwischen dem entstandenen krystallisierten Zinndoppelsalz mehr zeigen, was mehrere Stunden Zeit erfordert. Zur Isolierung der Base behandelten sie das Zinndoppelsalz mit überschüssigem Schwefelammonium, und krystallisierten das Zurückbleibende aus Benzol um. (Siehe Seite 454.)

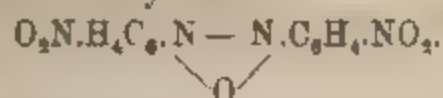
In folgender Art verwendeten es BRUNNER und WITT.¹ Orthodinitrodiamidodiphenyl wurde mit der zur Reduktion nötigen Menge desselben verrieben, Salzsäure zugesetzt, und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis aus einer Probe beim Verdünnen mit Wasser nichts mehr ausfiel. Das gebildete Zinnchlorid wurde hierauf durch Zusatz von Zinn und weiteres Erwärmen wieder reduziert, die Flüssigkeit stark verdünnt und durch Schwefelwasserstoff entzint. Sie kamen so zum salzsauren Salz des Tetraamidodiphenyls.

Von anderen wird jetzt mit Rücksicht auf die nicht immer tadellose Beschaffenheit des Zinnchlorürs des Handels empfohlen, sich dessen Lösung selbst zu bereiten, und zwar 200 g Zinn in 1 l konzentrierter Salzsäure zu lösen und der Flüssigkeit einige Kubikzentimeter konzentrierter Schwefelsäure zuzufügen. Nach GRANDMOUGIN und MICHEL² ist es gut zum Auflösen des Zinns nicht die ganze Salzsäuremenge auf einmal zu nehmen, sondern zuerst nur $\frac{1}{3}$ l, wenn sich dann die Auflösung des Metalls verlangsamt, wird wieder $\frac{1}{3}$ l zugegeben und so fort. Zum Schluß ist der Zusatz einiger Tropfen Platinchlorid (Kupferchlorid) vorteilhaft.

Da Zinnchlorür auch in Alkohol leicht löslich, löst man es auch in alkoholischer Salzsäure. Und eine **alkoholische** Lösung des Salzes erweist sich in vielen Fällen als ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel, welches nach V MEYER³ da glatte Reaktionen liefert, wo alle anderen Reduktionsmittel entweder wirkungslos bleiben oder unfasbare Produkte geben.

¹ B. 20. 1025 — ² B. 25. 981. — ³ Ann. 264. 131.

WILLGERODT¹ reduzierte auf diese Art *m*-Dinitrobenzol zu *s-m*-Dinitroazoxybenzol



CLAUS² mußte Dinitrodibromcymol mit einer alkoholischen salzsauren Zinnchlorürlösung 14 Stunden kochen, bis die Reduktion beendet war. Ja SCHULHÖFER und FREYER³ fanden in der Nitroindazolkarbonsäure einen Körper, dessen Nitrogruppe sich gegen Reduktionsmittel, selbst gegen die alkoholische Zinnchlorürlösung, völlig widerstandsfähig erwies. Der Körper addierte beim längeren Erwärmen im Wasserbade mit dieser wahrscheinlich nur Wasserstoff.

Mit der Lösung ist man auch ebensogut wie mit Schwefelammonium im stande, von mehreren durch sie reduzierbaren Nitrogruppen eine, ohne daß die anderen angegriffen werden, in die Amidogruppe überzuführen. LAUTERBACH⁴ erwähnt schon, daß bei der Reduktion der Dinitronaphtolsulfosäure mit zinnchlorürhaltiger Salzsäure sich vorübergehend Nitroamidosaure bilde, ohne daß er sie als solche abgeschieden hätte, und NIETZKY⁵ erhielt ebenfalls mit wässriger Lösung aus dem nitranilsauren Kalium einen Körper, dem er die Konstitution eines Nitroamidotetroxybenzols $\text{C}_6(\text{OH})_4\text{NH}_2\text{NO}_2$ zuteilt. Eine schrittweise Amidierung von mehrfach nitrierten aromatischen Substanzen von allgemeiner Brauchbarkeit ist eben nur mittelst alkoholischer Lösungen zu erreichen. ANSCHUTZ⁶ verdanken wir die Ausarbeitung dieser Methode

Läßt man z. B. unter guter Kühlung und lebhaftem Schütteln zu einer alkoholischen Lösung von *m*-Dinitrobenzol die Auflösung der berechneten Menge Zinnchlorür in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol langsam zutropfen, so erhält man eine Reaktionsflüssigkeit, aus der sich ohne Schwierigkeit Nitranilin darstellen läßt; ebenso verhält sich *o-p*-Dinitrotoluol, welches *o*-Amido-*p*-nitrotoluol liefert. Das *o*-Nitro-*p*-amidotoluol, welches sich

¹ B. 25. 608. — ² J. pr. Ch. 151. 565. — ³ Ann. 264. 131.

⁴ B. 14. 2029. — ⁵ B. 16. 2094. — ⁶ B. 19. 2161

ausschließlich bei der Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium in der Kälte bildet, war in dem mit Zinnchlorür erhaltenen Reduktionsprodukt nicht aufzufinden. Es ergibt sich also die interessante Thatsache, daß durch Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure gerade diejenige Nitrogruppe dieser Substanz reduziert wird, die das alkoholische Schwefelammonium verschont.

CLAUS,¹ der etwa gleichzeitig diese Eigenschaft der alkoholischen Zinnchlorürlösungen erkannte, läßt so verfahren, daß er z. B. Dinitrochlorbenzol in absolutem Alkohol löst, konzentrierte Salzsäure zufügt, und dann nach und nach die Flüssigkeit zu der zur Reduktion einer Nitrogruppe nötigen Menge von Zinnchlorür zufließen läßt.

Man reduziert auch mit einem Gemisch von 1 Teil Eisessig und 1 Teil konzentrierter Zinnchlorürlösung.

Es sei hier daran erinnert, daß ein Zusatz von Zinnchlorür sich auch bei der Zersetzung von komplizierten Stoffen, z. B. Proteinstoffen² mit Salzsäure oder anderen nicht oxydierenden Säuren bewährt, und das zweckmäßigste Mittel zur Vermeidung der Bildung gefärbter sekundärer Produkte ist, sowie daß in seiner Gegenwart solche Zersetzungen überhaupt glatter und exakter zu verlaufen pflegen.

Alle bisher mitgeteilten Verfahren beziehen sich auf die Anwendung des Zinns in sauren Lösungen. Ist die Gegenwart eines andern Metalles in der Lösung weniger störend, bezw. soll das Zinn wegen seines immerhin hohen Wertes als solches wiedergewonnen werden, so giebt man in die betreffende Flüssigkeit Zinkblechschnitzen. Das auf den Zusatz ausfallende feine Metallpulver eignet sich in dieser Form besonders gut für fernere Reduktionsversuche.³

Das Bestreben des Zinnchlorürs ins Chlorid überzugehen, hindert außerdem durch seine ihm infolge dessen innewohnende Reduktionswirkung die sofortige

¹ B. 20. 1379. — ² Ann. 169. 151. — ³ Ann. 247. 291.

Nazotierung der erhaltenen Lösungen von Amidokörpern, während die Gegenwart von Zinkchlorid diese in keiner Weise beeinträchtigt. Man hat es also dann nicht nötig, das Metall vor der Weiterverarbeitung erst aus der Lösung zu entfernen.

Auch in alkalischen Lösungen wird das Zinn viel zu Reduktionen verwendet. Als erste haben diese Methode BÖTTGER und PETERSEN¹ empfohlen. Die von ihnen für die Reduktion des Dinitroanthrachinons verwandte alkalische Auflösung erhielten sie durch Eintragen von fein pulverisiertem Zinnchlorür unter starkem Umrühren in ziemlich konzentrierte Ätzkali- oder Ätznatronlösung bis zur eintretenden Fällung von Zinnoxidhydrat und darauf folgende Filtration. Mit dieser Lösung kochten sie die Nitroverbindung längere Zeit.

Von grosser Wichtigkeit ist das Verfahren, seit WITT² darauf eine Methode begründet hat, welche die Darstellung von Azokörpern bezweckt. Während wir für die Gewinnung hydroxylierter und amidierter Azoverbindungen die bequemen und quantitativ verlaufenden Methoden von GRIESS besitzen, sind wir für die Darstellung anderer Azoverbindungen fast ausschliesslich auf die Reduktion der entsprechenden Nitrokörper angewiesen. Die ZINNISCHE Methode der alkoholischen Kali- oder Natronlauge führt nur in vereinzelten Fällen zum Ziele. Die KLINGERSCHE Reduktion mit Natrium ist nur bei in Alkohol löslichen Nitroverbindungen verwendbar. Natriumamalgam wäre besser brauchbar, wenn es nicht so schwer hielte, den Endpunkt der Reaktion zu treffen. Auch werden Zinkstaub und Natronlauge oder Zinkstaub und Calciumchloridlösung verwandt, aber die Trennung des Azokörpers aus der breiförmigen Reaktionsmasse ist umständlich, weil sie nur durch wiederholte Extraktion mit Alkohol möglich ist. Ebenso ist die WESELSKYSCHE Methode. Schmelzen der Nitrophenole mit Kalihydrat nur für eine beschränkte Anzahl Körper verwendbar.

¹ J. pr. Ch. 112. 327. - ² B. 18. 2912.

WITT benutzt nun Zinnoxidkalk¹ als Reduktionsmittel. Eine der umzuwandelnden Menge des Nitrokörpers äquivalente Menge Zinnchlorür wird abgewogen, in Wasser gelöst und in überschüssige kalte Kalilauge eingetragen. Die entstehende wasserhelle Lösung läßt man alsdann bei der Temperatur des Wasserbades auf den Nitrokörper einwirken. Ist derselbe flüssig oder leicht schmelzbar, so genügt es ihn mit dem Zinnoxidkalk zu schütteln. Ist er in Alkohol löslich, so kann man seine alkoholische Lösung eintragen und bekommt alsdann durch die feine Verteilung, in der er sich abscheidet, eine ebenso energische wie rasche Reduktion. Handelt es sich endlich um Nitrosulfonsäuren, so mischt man die wässrige Lösung ihrer Salze mit dem Reduktionsmittel.

Bei Nitrosulfonsäuren empfiehlt es sich ganz besonders mit den Kalium- und nicht mit den Natriumsalzen, und mit Zinnoxidkalk zu arbeiten, weil die Kaliumsalze der entstehenden Azosulfonsäuren meist schwerer löslich sind und besser krystallisieren als die Natriumsalze.

Gewöhnlich krystallisiert der betreffende Azokörper beim Erkalten ohne weiteres aus. Sollte dies nicht der Fall sein, so fällt man das Zinn durch Einleiten von Kohlensäure, verdampft die Lösung zur Krystallisation und trennt eventuell schließlich noch den Azokörper vom Kaliumkarbonat durch verdünnten Alkohol.

FRIEDLÄNDER² empfiehlt das Zinnoxidnatron auch zur Reduktion der Diazokörper zu Kohlenwasserstoffen. Die Methode von GRIESS mit Alkohol zu kochen, versagt öfters, z. B. beim *p*-Diazoxylol, und die FISCHERSche Methode: Überführung in ein Hydrazin und Oxydation des letzteren mit Eisenchlorid,³ liefert zwar meistens bessere Ausbeuten, ist aber umständlich.

FRIEDLÄNDER vermeidet diese Übelstände, indem er die Reduktion der Diazoverbindungen in etwas anderer Weise unter Ausschluss von Alkohol ausführt. Die meisten Diazoderivate lösen sich nämlich in überschüssiger

¹ *Prometheus*. 2. 640 — ² *B.* 22. 587. — ³ *B.* 23. 2672

Natronlauge in der Kälte ohne Zersetzung, die alkalische Lösung ist meist ebenso beständig wie die saure. Fügt man ihr aber ein alkalisches Reduktionsmittel zu, so beginnt schon in der Kälte eine lebhafte Stickstoffentwicklung, und an die Stelle der Diazogruppe tritt ein Wasserstoffatom. Man verfährt beim Anilin beispielsweise in folgender Art:

Anilin wird in Diazobenzolchlorid übergeführt und die schwach saure nicht zu verdünnte Lösung (1 : 10 bis 1 : 20) in überschüssige, mit Eis versetzte kalte Natronlauge eingetragen. Setzt man jetzt zu der klaren alkalischen Lösung eine Auflösung von Zinnchlorür in Natronlauge, so entwickelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Stickstoff, und nach beendigter Zersetzung schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht Benzol. In derselben Weise erhält man aus α -Naphthylamin direkt Naphtalin, aus Sulfanilsäure Benzolsulfosäure. Die Umsetzung dürfte vornehmlich bei Substanzen angebracht sein, deren Reduktionsprodukte in Natronlauge unlöslich sind, also z. B. bei Überführung von Aminen in Kohlenwasserstoffe.

Zur Vermeidung der Oxydation der nach irgend einer Methode reduzierten Lösungen durch den Luftsauerstoff arbeitet man, wie teilweise schon erwähnt, in einer Kohlenäureatmosphäre, leitet in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, oder setzt zu derselben eine Lösung von unterchwefligsaurem oder hydroschwefligsaurem Natrium. Diese letztere erhält man durch Einwirkung von etwas Zinkstaub auf saures schwefligsaures Natrium. Für manche Fälle ist auch ein Überschichten der Lösung mit Äther angebracht.

Sulfonieren.

Das Sulfonieren bezweckt den Ersatz von Wasserstoffatomen organischer Verbindungen durch die Gruppe SO_3H .

Die Einführung kann bewirkt werden durch:

Konzentrierte Schwefelsäure, die man behufs stärkerer Einwirkung auch als **monohydratische Säure** H_2SO_4 , als **rauchende Schwefelsäure** verwendet, oder der man noch Phosphorsäureanhydrid oder Kaliumbisulfat zusetzt.

An die Stelle der Schwefelsäure tritt in vielen Fällen das sehr empfehlenswerte **Sulfuryloxychlorid** SO_2HCl .

Außerdem verwendet man noch für Sulfonierungszwecke Kaliumbisulfat, Kaliumpyrosulfat, Natriumbisulfat, Natriumpyrosulfat, neutrale und saure Sulfitsalze, Athionsäurechlorhydrin etc., sowie die intramolekulare Umlagerung ätherschwefelsaurer und saurer schwefelsaurer Salze.

Die Schwefelsäure wirkt auf manche Verbindungen bereits in der Kälte sulfonierend. So zeigte **KEKULÉ**¹ zuerst und in ganz unanfechtbarer Weise, — während man bis dahin seit **LAURENT** angenommen hatte, Phenol gehe durch Schwefelsäure in eine Estersäure die Phenylschwefelsäure über —, daß wenn man Phenol (1 Teil) mit Schwefelsäure (1 Teil) einige Tage stehen läßt, 2 Phenolmonosulfosäuren entstehen; eine glänzende Stütze seiner damals erst kürzlich bekannt gegebenen Theorie der aromatischen Verbindungen.

Im allgemeinen wird man aber die Einwirkung durch Erwärmen unterstützen müssen. So kommt man nach **MICHEL** und **ADAIR**² zur Benzolsulfosäure am besten, wenn man gleiche Volumina Benzol und Schwefelsäure in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben

¹ Z. Ch. 1867. 199 - ² B. 10. 585.

20 bis 30 Stunden in gelindem Sieden erhält, wobei nach und nach $\frac{4}{5}$ des angewandten Benzols in Lösung gehen.

Die Temperatur, bei welcher man die Sulfonierung vornimmt, ist von großem Einfluß auf die Stelle, welche die Sulfogruppe im Kern aromatischer Verbindungen einnehmen wird. Erwärmt man z. B. Naphtalin mäßig mit 0.75 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, so daß ein Teil des Naphtalins unangegriffen bleibt, so entsteht α -Naphtalinmonosulfosäure; erhitzt man aber gleiche Teile Naphtalin und Schwefelsäure auf 200° , so erhält man die β -Naphtalinmonosulfosäure.

SEMPOTOWSKY¹ teilt mit, daß Äthylbenzol sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure nur schwer, in warmer oder rauchender wohl leicht, aber unter Bildung zweier Sulfosäuren löse. Folgendes Verfahren liefert jedoch nur p -Sulfosäure, so daß keine Trennung von Isomeren erforderlich ist. Man erhitzt das Äthylbenzol bis zum Sieden und läßt allmählich ein gleiches Volumen konzentrierter Schwefelsäure unter kräftigem Schütteln auf dasselbe einwirken. Die so erhaltene weißgelbe Lösung scheidet nach dem Erkalten auf Zusatz von Eiswasser die Parasäure größtenteils aus; den Rest gewinnt man mittelst Bariumkarbonat.

Sulfoniert man Chinolin, so erhält man nur o - und m -Chinolinsulfosäure, die Paraverbindung wird erst gebildet, wenn man 10 Teile Chinolin mit 70 Teilen konzentrierter Schwefelsäure im Einschlußrohr während 24 Stunden auf 275 — 280° erhitzt.² Eine weitergehende Sulfonierung findet nicht statt, weil für diese beim Chinolin die Wirkung von freiem Schwefelsäureanhydrid eine wesentliche Bedingung ist.

NIETZKY³ erhielt, als er in einer Reibschale 1 Teil trockenes gepulvertes β -Naphtol mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure anrührte, nachdem sich das Gemisch schwach erwärmt hatte, einen Krystallbrei von Naphtylschwefelsäure $C_{10}H_7OSO_3H$, während schon

¹ B. 22 2663 ² D. R. P. 40901. — ³ B. 15 307.

SCHAEFFER¹ durch Behandeln des Naphtols mit konzentrierter H_2SO_4 auf dem Wasserbade die Naphtolsulfosaure $\text{OH C}_{10}\text{H}_6 \text{SO}_3\text{H}$ dargestellt hat.

Es kann bei der Sulfonierung von Säuren vorteilhaft sein statt von den freien Säuren von deren Kaliumsalzen auszugehen; und ebenso kann es umgekehrt den Verlauf der Reaktion sehr begünstigen, wenn man statt freier Basen deren Salze sulfoniert. (Siehe bei rauchender Schwefelsäure.)

Im allgemeinen wird die Beendigung der Sulfonierung daran erkannt werden, daß sich das erhaltene Reaktionsgemisch als im alkalischen Wasser vollkommen löslich erweist.

Die Weiterverarbeitung der stark sauren Produkte erfolgt etwa so:

Man setzt ihnen $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Volum an Eis zu, worauf viele Sulfosäuren alsbald auskrystallisieren,² oder man gießt die Mischung auf etwa das dreifache Gewicht an Eis, bezw. in mit Eis reichlich versetztes Wasser.

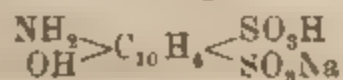
Die so erhaltene saure Flüssigkeit neutralisiert man mit Kalk (Calciumkarbonat oder Baryt (Baryumkarbonat)) und filtriert vom unlöslichen Gips oder Baryumsulfat ab. Möglichst wirksame Kalkmilch bereitet man durch Ablöschen von Kalk mit heißem Wasser. Das meist leicht lösliche Kalksalz der Sulfosäure wird nach dem Eindampfen auskrystallisieren. Sollte dem Baryumsulfat ein unlösliches, bezw. schwer lösliches Baryumsalz einer Sulfosäure beigemischt sein, so wäscht man diesen Niederschlag aus und zersetzt ihn schließlich mit verdünnter Schwefelsäure, worauf man die Sulfosäure mit Äther etc. extrahiert, resp. in Form eines Salzes zu gewinnen sucht.

Neutralisiert man die saure Flüssigkeit mit Bleioxydhydrat oder Bleikarbonat, so wird die Sulfosäure als Bleisalz in Lösung bleiben und man nach der Filtration vom Bleisulfat durch Ausfällen des gelösten Metalls mit

¹ Ann. 152 293. u. D. R.-P. 18027. — ² B. 15. 1854.

Schwefelwasserstoff sofort eine wässrige Lösung der freien Sulfosäure gewinnen können.

Manchmal kann es angebracht sein, die saure Lösung mit Soda zu neutralisieren und zur Trockne zu dampfen. Man zieht aus diesem Rückstande alsdann die meist in Alkohol leicht löslichen Natriumsalze der Sulfosäuren mit diesem aus, oder man sucht die Säuren oder Natriumsalze direkt auszusalzen. So scheidet Witt¹ das saure Natriumsalz einer Amido- β -naphtholdisulfosäure



durch Kochsalz direkt in krystallisiertem Zustande aus seiner Lösung ab.

Dieses technisch längst verwertete Verfahren wird neuerdings von GATTERMANN² für Laboratoriumszwecke warm empfohlen, und beschreibt er die Methode folgender Art: Benzol wurde z. B. durch gelindes Erwärmen mit schwach rauchender Säure in die Monosulfosäure übergeführt und das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten in das doppelte Volumen kalten Wassers gegossen. Diese Lösung wurde dann unter häufigem Umschütteln so lange mit fein pulverisiertem Kochsalz versetzt, bis es sich schliesslich nicht mehr löste. Ist dieser Punkt erreicht, so scheidet sich besonders leicht beim Abkühlen benzolsulfosaures Natrium in Krystallen aus, die mit Kochsalzwasser gewaschen werden. Ausbeute fast quantitativ. Ist völlige Trennung vom Kochsalz nötig, so krystallisiert man die trockenen Salze aus absolutem Alkohol um. In gleicher Weise gewann er die Natriumsalze der Mesitylensulfosäure, *m*-Benzoesulfosäure, Phenoldisulfosäure u. s. w.

Bestimmt man nach Einwirkung der Schwefelsäure die unverbrauchte Menge durch Titration, wobei ein Azofarbstoff als Indikator dienen kann,³ so kann man die Zugabe an Baryumkarbonat etc. auch so abmessen, falls man nach der Filtration sofort die freie Sulfosäure in Lösung hat.

¹ D. R.-P. 49857. ² B. 24 2121. ³ Ann. 219, 210.

Nach LUNGE¹ wenigstens reagiert man am besten an freie Schwefelsäure (wie überhaupt auf freie starke Säuren) mit einem Farbstoff aus dieser Reihe, wie dem Anilingelb (Amidoazobenzol), dem Tropäolin etc. Diese werden eben durch Metallsalze nicht verändert, wohl aber sofort durch die geringste Spur freier starker Säuren, während Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Essigsäure etc. auf sie nicht einwirken (siehe auch Seite 229)

Für manche Fälle der Sulfonierung eignet sich besonders die monohydratische Schwefelsäure.

Nach LUNGE stellt man dieselbe am besten in folgender Art dar. Man mischt gewöhnliche Schwefelsäure mit etwas rauchender, so daß sie 98⁰/₁₀ig wird, und gewinnt durch Gefrieren dieser einige Monohydratkrystalle. Nuncmehr kühlt man gewöhnliche möglichst konzentrierte Säure auf mindestens 0⁰ ab, wirft von den Krystallen hinein und kühlt unter Umrühren weiter, bis die so eingeleitete Krystallbildung beendet ist. Hierauf trennt man die Krystalle, die bei Zimmertemperatur zur 100⁰/₁₀igen H₂SO₄ zerfließen, von der Mutterlauge durch Absaugen.

Die technisch so wichtig gewordene Benzidinmonosulfosäure,² weil die von ihr derivierenden Azofarbstoffe Baumwolle ohne Beize waschecht färben sogenannte substantive Farbstoffe sind, konnte z. B. nur mit solcher Säure gewonnen werden; rauchende Schwefelsäure oder sie ersetzende Gemische veranlassen nämlich gleich die Bildung von mindestens 4 Benzidinsulfosäuren. Zu ihrer Darstellung³ verfährt man so, daß 1 Teil Benzidin, oder zweckmäßiger schwefelsaures Benzidin, in 2 Teile monohydratischer Säure eingetragen und damit ca. 1½ Stunden auf 170⁰ erhitzt wird. Die so erhaltene Schmelze gießt man in Wasser und filtriert die sich abscheidende Sulfosäure ab. (Über ihre neuere Darstellung aus saurem Benzidinsulfat siehe S. 483.)

¹ *Sodaindustrie* Braunschweig, 1879. 1. 40 — ² *B.* 22. 2458

³ *D. R.-P.* 38664

VIGNON¹ erhitzt α -Naphthol mit 3 Teilen Schwefelsäuremonohydrat 8 bis 10 Stunden auf 100 bis 110° und kommt so zur α -Naphtoldisulfosäure

Die Anwendung rauchender Schwefelsäure bietet vor der gewöhnlichen den Vorteil, daß jede Nebenreaktion durch Wasser ausgeschlossen bleibt. Hat doch BENDER² gefunden, daß es gewisse Sulfosäuren des α -Naphthols giebt, auf welche die überschüssig angewandte Schwefelsäure im Verein mit dem von Anfang an in der Schwefelsäure enthaltenen nebst dem beim Sulfonieren gebildeten Wasser bei steigender Temperatur geradezu entsulfonierend einwirkt.

Die rauchende Schwefelsäure wirkt durch ihren Anhydridgehalt natürlich viel kräftiger sulfonierend als die gewöhnliche Säure.

Trägt man z. B. nach GÜRKE und RUDOLPH³ 1 Teil Naphthalin nach und nach in 8 Teile rauchender Schwefelsäure, 24% SO_3 enthaltend, ein und erhitzt die Mischung noch einige Stunden auf 180°, oder trägt man 1 Teil Naphthalin in 6 Teile rauchender Säure von 40% Gehalt an SO_3 mit der Vorsicht ein, daß die Temperatur des Gemisches nicht über 80° steigt, und erhitzt dann so lange auf dem Wasserbade, bis das Anhydrid verschwunden ist, so erhält man Naphthalintrisulfosäure. Giebt man es dagegen⁴ in 5 Teile rauchender Säure von 40% Gehalt und erhitzt 9 Stunden im Ölbade auf 160°, so kommt man zu einer Naphthalintetrasulfosäure.

Häufig wird es sich empfehlen zur Vermeidung einer gar zu weit gehenden Sulfonierung so zu verfahren, daß man den betreffenden Körper in monohydratischer Schwefelsäure löst und nun so viel rauchende Säure zugiebt, daß deren Anhydridgehalt gerade zur Erreichung der gewünschten Sulfonierungsstufe ausreicht.

Auch hier wird man statt freier Säuren manchmal besser Salze derselben, und statt Basen deren Salze ver-

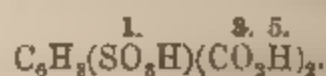
¹ D. R.-P. 32291 — ² B. 22. 994. — ³ D. R.-P. 38281.

⁴ D. R.-P. 40893.

wenden. So ist nach WITT¹ die Einwirkung der rauchenden Säure auf freies α -Naphthylamin ziemlich heftig, und das Reaktionsprodukt enthält viele schwarze Verunreinigungen. Ganz glatt verläuft aber der Prozess bei der Behandlung salzsauren Naphthylamins mit der rauchenden Säure. Die scharf getrocknete Verbindung wird feingepulvert und portionsweise in die rauchende Säure von 20–25% Anhydridgehalt eingetragen, welche mit Schnee oder Eis gut gekühlt wird. Man unterbricht die Reaktion noch ehe die ganze auf den Anhydridgehalt der Säure berechnete Menge des Salzes eingetragen ist, und gießt die Reaktionsmasse auf zerkleinertes Eis. Die entstandene α -Naphthylaminsulfosäure scheidet sich als schleimiges Gerinnsel aus und wird durch Überführen ins Calciumsalz etc. gereinigt.

Wenn nötig erhitzt man auch im Einschlußrohr. So gaben LA COSTE und VALEUR² Chinolinmonosulfosäure mit der zweifachen Menge rauchender Säure in ein solches, steigerten die Temperatur bis 250° und kamen zur Chinolindisulfosäure.

LONNIES³ erhitzte Isophtalsäure mit stark rauchender Säure auf 200° und kam so zur γ -Sulfoisophtalsäure



HEINE⁴ hatte diese so erhalten, daß er Isophtalsäure in Portionen von 10 g der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid unterwarf und dieses Gemisch längere Zeit gelinde erhitzte, bis es in eine dunkle homogene Flüssigkeit umgewandelt war. Er konnte sie nur als Sirup gewinnen, weil er sie aus Wasser zu krystallisieren versuchte, während LONNIES sie aus verdünnter Schwefelsäure in langen farblosen Nadeln oder Prismen erhielt, ein Verhalten, welches viele Sulfosäuren zeigen.

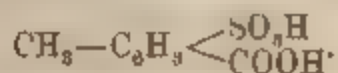
Auch BARTH⁵ kam zur *m*-Sulfobenzoessäure in der Art, daß er zu trockener Benzoessäure, die sich in einem Kolben befand, die Dämpfe von wasserfreier Schwefel-

¹ B. 19. 578. — ² B. 19. 996. — ³ B. 13. 704.

⁴ B. 13. 493. ⁵ Ann. 148. 33.

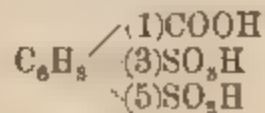
Säure leitete, die man übrigens am einfachsten durch Erwärmen möglichst anhydridreicher Säure erhält. Während der Operation trat eine die Einwirkung befördernde starke Erwärmung des Gemisches ein.

Als FISCHLI¹ die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid über fein zerriebene Toluylsäure leitete, wurden sie rasch absorbiert, und das Ganze bildete bald einen dickflussigen Brei. In diesem Zeitpunkte goss er das Produkt in Wasser und kam so zur Sulfoparatoluylsäure



Als Verdünnungsmittel kann beim Sulfonieren wohl auch Sand in Betracht kommen. So verfuhr HEYMANN² bei der Synthese von Indigodisulfosäure folgender Art: 1 Teil Phenylglykokoll wird mit der 10—20fachen Menge Sand fein verrieben, der den Zweck hat, die lokale Überhitzung des Reaktionsgemisches beim Eintragen des Glykokolls in die Schwefelsäure zu verhindern, und darauf in die 20fache Menge 20—25° warmer rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt eingetragen, und zwar derart, daß die Temperatur des Gemisches während der Dauer des Prozesses 30° nicht wesentlich überschreitet. Nach beendeter Reaktion verdünnt man die Reaktionsmasse mit Schwefelsäure von 60% B., und nach Zusatz von Eis bewirkt schließliche Zugabe von Kochsalz die Abscheidung des Farbstoffes, des Indigkarmins, neben des indigodisulfosauren Natriums.

Ist die Wirkung der rauchenden Schwefelsäure nicht genügend, so kann man sie nach dem Vorschlage von BARTH und SENHOFER³ durch Zugabe wasserfreier Phosphorsäure in ihrer Wirksamkeit verstärken. Zur Disulfobenzoessäure



¹ B. 12. 616. — ² B. 24. 1477 — ³ Ann. 159. 217.

kamen sie, indem sie 10 g Benzoesäure mit 20 g Vitriolöl erwärmten und dieses Gemisch nach dem Erkalten mit 15 g Phosphorsäure und 15 g sehr anhydridreicher Säure in einem Einschlussrohr auf 250° erhitzen.

BARTH und HERZIG¹ lösten 1 Teil Mesitylen in 10 Teilen rauchender Säure und erwärmten durch 2 bis 3 Tage auf 30–40°. In gleichmäßigen Intervallen von ungefähr 10 Stunden wurden 3–4 Teile P_2O_5 zugefügt. Es ist dies langsame Arbeiten keine müßige Vorsicht, da sonst oft partielle, sogar vollkommene Verkohlung eintritt. Nach entsprechender Reinigung erhielten sie die Mesitylendisulfosäure so gut wie ganz frei von der Monosäure.

WEIDEL und COBENZEL² überzeugten sich, daß rauchende Schwefelsäure selbst bei Temperaturen über 200° ohne Einwirkung auf Cinchoninsäure ist. Sie erhielten aber eine Monosulfosäure in einer Ausbeute von 70% der Theorie, als sie 10 g wasserfreie Cinchoninsäure im Einschlussrohr mit 20 g Phosphorsäureanhydrid und 20 g Vitriolöl mischten und dann 6 Stunden auf 170–180° erhitzen.

Das Arbeiten im Einschlussrohr kann man öfters umgehen, wenn man mit einem Gemisch von Schwefelsäuremonohydrat und Metaphosphorsäure arbeitet. Ein Gemisch von 2 Teilen des ersteren mit 1 Teil der letzteren wirkt nämlich beim Sulfonieren ähnlich wie eine rauchende Schwefelsäure von 20–25% Anhydridgehalt, entwickelt aber selbst bei 280–300° nur Spuren von Schwefelsäureanhydrid.³ Man erhält z. B. eine Rosanilinsulfosäure, wenn man 2 Teile Rosanilinsulfat oder -hydrochlorat in eine Lösung von 3 Teilen möglichst wasserfreier Metaphosphorsäure in 7 Teilen Schwefelsäuremonohydrat einträgt und auf dem Wasserbade oder besser auf 120–130° bis zur völligen Alkalilöslichkeit erhitzt.

Schon erwähnt wurde, daß man öfters gut thut statt freier Säuren deren Salze zu sulfonieren. Nimmt man Kalium- oder Natriumverbindungen, so kann die dadurch

¹ M. Ch. 1 808. — ² M. Ch. 1, 845. — ³ D. R.-P. 19721.

Die Anwesenheit von sauren Sulfaten eine ebenso weitgehende Sulfonierung bewirken, wie es von der Phosphorsäure dargelegt worden ist.

Die Benzoltrisulfosäure war eine schwer zugängliche Verbindung, solange man sie durch Erhitzen von Benzol mit rauchender Säure und Phosphorsäure im Einschlußrohr¹ darstellen mußte. Man erhält sie aber im offenen Gefäß, wenn man nach JACKSON und WING² z. B. 15 g benzol *m*-disulfosaures Kalium in einer Porzellanschale mit 18 g konzentrierter Schwefelsäure mischt und über freier Flamme mit der Vorsicht erhitzt, daß die Ränder der Flüssigkeit nicht zu verkohlen beginnen. Nach einigen Minuten wird die Masse teigig, und die Entwicklung der Dämpfe läßt nach. Die Ausbeute kann bis 44% der Theorie betragen.

Man kommt auch zur Verbindung vom Kohlenwasserstoff als Ausgangsmaterial. In dem Falle kocht man gleiche Volumina Benzol und Schwefelsäure bis zur Lösung des ersteren. Hierauf versetzt man die Lösung nochmals mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und fügt 60—70% vom Gewicht des angewandten Benzols an Kaliumsulfat zu. Aus einer untubulierten Retorte destilliert man alsdann $\frac{1}{3}$ der gesamten angewandten Schwefelsäure ab. Den Rückstand behandelt man in einer Porzellanschale in der oben angegebenen Weise.

Die Darstellung mancher Sulfosäuren ist insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als die Einwirkung gewöhnlicher Schwefelsäure ungenügend, die rauchender Säure sich entweder zu energisch oder ebenfalls zu schwach erweist. Diese lassen sich in vielen Fällen vermeiden, wenn man der Schwefelsäure das **Sulfuryloxychlorid** SO_2HCl substituiert,³ das man, wenn nötig, am passendsten mit Chloroform verdünnt.

Man erhält dies nach BECKURTS und OTTO,⁴ wenn man rauchende Schwefelsäure von etwa 40% Anhydrid-

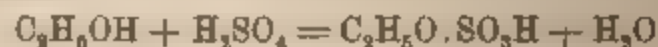
¹ Ann. 174. 244. — ² B. 21. R. 49. — ³ D. R.-P. 8764. — ⁴ B. 11. 2058.

gehalt in einer Retorte verflüssigt, mit welcher eine gut gekühlte Vorlage verbunden ist, und nunmehr so lange salzsaures Gas einleitet, als dieses noch aufgenommen wird. Bei der darauf erfolgenden Destillation geht das Chlorhydrin über, welches durch einmalige Rektifikation als eine bei 149—151° siedende Flüssigkeit in fast theoretischer Ausbeute erhalten wird. Nach FRIEDLÄNDER¹ erhält man es sehr bequem durch Zusatz von Kochsalz zu rauchender Schwefelsäure in allerdings mit konzentrierter Schwefelsäure verdünntem Zustande.

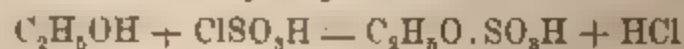
Nach LIMPRICHT,² der den Gegenstand sehr ausführlich untersucht hat, verlaufen die Reaktionen mit dem Sulfuryloxychlorid sehr glatt, beinahe ohne Bildung von Nebenprodukten, und namentlich bei Darstellung von Disulfosäuren, deren Reinigung bei der Anwendung der Schwefelsäure eine zeitraubende Arbeit ist, ist das Chlorhydrin vorzuziehen.

Der von ihm beim Arbeiten mit demselben benutzte Apparat besteht aus einer tubulierten Retorte, mit welcher eine tubulierte Vorlage luftdicht verbunden ist. Der Tubulus der Vorlage ist mit einem Ableitungsrohr für den Chlorwasserstoff versehen, und der Tubulus der Retorte wird entweder nach Einbringung der Substanzen mit einem Stöpsel verschlossen oder mit einem Tropftrichter versehen, wenn das Chlorhydrin nach und nach hinzutreten soll. Die Retorte wird in einem Ölbad passend erwärmt.

In der Regel bilden sich mit dem Sulfuryloxychlorid dieselben Verbindungen wie mit der Schwefelsäure. So wird beim gewöhnlichen Alkohol mit Schwefelsäure nach der Gleichung



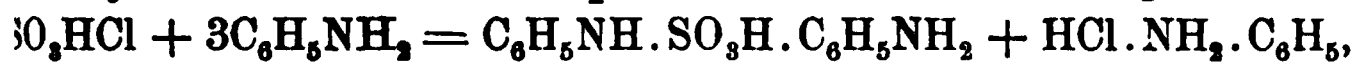
und ebenso mit Sulfuryloxychlorid nach der Gleichung



Äthylschwefelsäure erhalten. Nur mit den Amiden der Säuren bilden sich nicht Säuren, sondern Chlorüre der-

¹ *Farbenfabrikation* 111. — ² *B.* 18. 2172.

alben, und mit Aminen erhält man Sulfaminsäuren, sowohl in der aliphatischen wie aromatischen Reihe. So lässt man nach TRAUBE¹ zur Darstellung der Salze der Phenylsulfaminsäure entsprechend der Gleichung



1 Mol. Sulfuryloxychlorid allmählich zu einer kalt gehaltenen Lösung von 3 Mol. Anilin in dem mehrfachen Volum Chloroform fließen, worauf sofort ein Gemisch von phenylsulfaminsaurem und salzsaurem Anilin ausfällt.

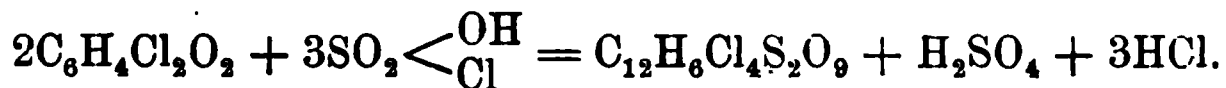
50 g Nitrobenzol wurden mit der berechneten Menge des Chlorids behandelt, und war nach 4 Stunden bei einer zuletzt auf 150° gesteigerten Temperatur die Reaktion beendet; wie mit Schwefelsäure war Metanitrobenzolsulfosäure fast ausschließlich gebildet.

Die Toluidindisulfosäure wurde in derselben Art dargestellt. Zur Vermeidung von Verkohlungen durfte höchstens auf 160° erhitzt werden.

CLAISSON² kam zur Toluoltrisulfosäure, als er 1 Mol. Toluoldisulfosaures Kalium in einem Kolben mit 3 Mol. Sulfuryloxychlorid übergoss und die Temperatur so lange auf 240° hielt, bis sich eine herausgenommene Probe in Wasser völlig löste. Die Schmelze färbt sich höchstens eingelb und giebt relativ wenig Dämpfe aus.

Nach HODGKINSON und MATTHEWS³ geht Dibromfluoren in Chloroformlösung, mit der berechneten Menge Sulfuryloxychlorid versetzt, in eine Dibromfluorensulfosäure über.

REINHARD⁴ berichtet von einer komplizierter verlaufenden Reaktion, als er in 40 g Sulfuryloxychlorid 10 g ein gepulvertes Dichlorresorcin eintrug. Die Umsetzung erfolgte nach der Gleichung



Der Körper $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{S}_2\text{O}_9$ soll nach ihm entweder das Anhydrid einer Dichlorresorcinsulfosäure oder eine aus 2 Dichlorresorcinkomplexen gebildete Sulfosäure sein. Der Grund des unregelmäßigen Verlaufes wird wohl in

¹ B. 23. 1654. — ² B. 14. 307. — ³ B. 16. 1103.

⁴ J. pr. Ch. 125. 332.

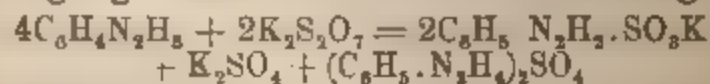
den freien Hydroxylgruppen des Dichlorresorcins gelegen haben, welche besser vor der Sulfonierung acetyliert worden wären.

Als BISCHOFF¹ Anilin und Naphtylamin mit **Kaliumbisulfat** mischte und auf 200–240° erhitze, bekam er jedoch in ganz ungenügender Ausbeute — die zu erwartenden Sulfosäuren.

Nach KENDALL² soll es aber beim Resalinin gelingen durch Mischen mit Kalium- oder **Natriumbisulfat** in trockenem Zustande und durch genügend lang fortgesetztes Erhitzen den gewünschten Grad des Sulfonierens zu erreichen.

Nach GIRARD³ soll **Natriumpyrosulfat**, für sich oder mit Schwefelsäure gemischt, wenn man Körper mit ihm auf 200–250° erhitzt, ein vorzügliches Sulfonierungsmittel abgeben.

Für die Überführung von Phenylhydrazin in hydrazinsulfosaure Salze fehlte es an einer geeigneten Methode, bis FISCHER⁴ hierfür das **pyroschwefelsaure Kalium** verwandte. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol fein gepulvertem $K_2S_2O_7$ (dargestellt durch Erhitzen von $KHSO_4$) und 2 Mol. der Base auf 80°, so erstarrt die bringe Masse in kurzem vollständig und enthält nun neben schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Hydrazin das phenylhydrazinsulfosaure Kalium. Zu seiner Isolierung löst man die Schmelze in heißem Wasser und entfernt den größten Teil der Schwefelsäure mit $BaCO_3$, wodurch zugleich die in Lösung befindliche Base größtenteils ölförmig abgeschieden wird. Aus der heiß filtrierten Flüssigkeit fällt auf Zusatz von konzentrierter Kalilauge die Hauptmenge des sulfosauren Salzes krystallinisch aus. Ob der Vorgang wirklich nach der Gleichung



verläuft, ist noch nicht ganz aufgeklärt.⁵ Ausbeute beim äthylhydrazinsulfosauren Kalium 80% der Theorie.

¹ B. 23. 1912. ² Amerik. Pat. 421049 — ³ B. Par. 25. 333.

⁴ Ann. 190. 97. — ⁵ Ann. 199. 301.

Alle bisher mitgetheilten Sulfonierungsmethoden sind nur für Körper der aromatischen Reihe gut verwendbar, während Sulfosäuren der aliphatischen Reihe fast ausschließlich durch doppelte Umsetzung gewonnen werden.

FEHLING¹ hat zwar schon im Jahre 1841 durch Überleiten von SO_2 über Bernsteinsäure bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur nach 24stündigem Stehen des Gemisches aus diesem die Sulfobernsteinsäure abgeschieden, und HEMILIAN² hat Sulfobuttersäure durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Buttersäure erhalten; auch die Oxydation der Sulfhydrate der Alkohole führt zu ihnen u. s. w. Eine sie leicht und in größerer Menge liefernde Methode ist aber erst von STRECKER³ aufgefunden worden, welche in der Umsetzung von Alkylhalogenüren und, wie jetzt MAYER⁴ mittheilt, auch der äthylschwefelsauren Salze, mit **schwefligsauren Alkalien** besteht. Von allen diesen eignet sich, wie HEMILIAN⁵ bewiesen hat, das schweflige Ammoniak am besten, da es die Gewinnung der meist sehr leicht löslichen Sulfosäuren fast ohne Verlust gestattet. Kocht man z. B. 20 g Jodäthyl mit einer Lösung von 20 g krystallisiertem Ammoniumsulfid in 40 ccm Wasser 6 Stunden am Rückflusskühler, so ist nach dieser Zeit alles Halogenür gelöst. Hierauf wird mit Wasser verdünnt und mit überschüssigem Bleioxyd zur Verflüchtigung allen Ammoniaks gekocht. Das Filtrat vom Jodblei befindliche äthylsulfosaure Blei wird hierauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und durch Fälligen der erhaltenen Lösung mit Baryumkarbonat und Abdampfen werden nunmehr 22 g äthylsulfosaures Baryum statt der theoretischen 24 g erhalten.

Sehr merkwürdig ist, daß schwefligsaures Ammon auch auf Nitrokörper unter Bildung von Sulfosäuren reagiert, was PIRIA⁶ bereits im Jahre 1850 konstatierte. SMIT⁷ erhitzte 60 g Nitrobenzol und 170 g Ammonsulfid nach Zusatz von 1 l absolutem Alkohol ca. 30 Stunden

¹ Ann. 38. 286. — ² B. 6. 196 — ³ Ann. 148. 91.

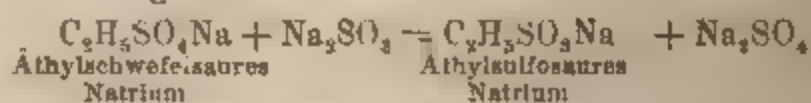
⁴ B. 23. 909 — ⁵ Ann. 168. 146 — ⁶ Ann. 78. 31.

⁷ B. 8. 1443.

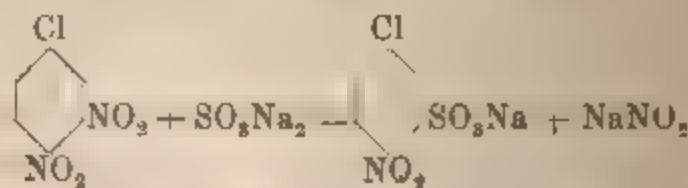
im Wasserbade. Das schweflige saure Ammon stellt er durch Einleiten von feuchter SO_2 und überschüssigem NH_3 in absoluten Alkohol (nach MUSPRATT) dar. Um sein Gemisch alkalisch zu erhalten, fügte er Ammoniumkarbonat zu, welches sich beim Sieden allmählich zersetzte und krystallinisch im Kühler niederschlug, der dadurch öfters verstopft wurde.

Nach beendigter Reaktion filtrierte er vom ausgeschiedenen Ammonsulfat ab, und beim Erkalten des Alkohols schossen Krystalle von sulfanilsaurem Ammon $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{NH}_4$ an.

Man füllt nach MAYER 2 Teile krystallisiertes Natriumsulfit, die im gleichen Gewicht Wasser möglichst vollkommen gelöst sind, in Druckflaschen und giebt 1 Teil äthylschwefelsaures Natrium zu. Nach 4stündigem Erhitzen auf $100-120^\circ$ wird der wieder erkaltete Inhalt in eine Schale entleert, in der die Hauptmenge des entstandenen Glaubersalzes auskrystallisiert. Das Filtrat von diesem wird zur Trockne gedampft und mit viel 96° igeem Alkohol ausgekocht, in den das äthylsulfosaure Natrium übergeht.



LAUBENHEIMER¹ fand, daß Dinitrochlorbenzol bei mehrtägigem Kochen mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem schweflige sauren Natrium am Rückflußkühler das Natriumsalz einer Nitrochlorbenzolsulfosaure nebst Natriumnitrit liefert.

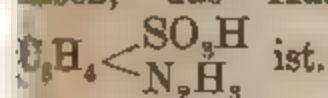


Und ERDMANN² giebt als Verfahren für die Darstellung im großen an, daß, da der *p*-Chlor-*m*-nitrobenzaldehyd das in der Orthostellung zur Nitrogruppe stehende Chloratom leicht gegen andere Radikale austauscht, man ihn

¹ B. 15. 597. — ² D. R.-P. 61843

mit einer wässrigen Lösung der doppelten Menge Natriumsulfit kochen soll, um *m*-Nitrobenzaldehyd-*p*-sulfosäure zu erhalten.

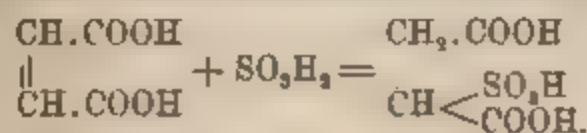
Die Einwirkung schwefligsaurer Alkalien auf Diazokörper hat zuerst SCHMITT und GLUTZ¹ zu Sulfosäuren geführt. STRECKER² hat dann salpetersaures Diazobenzol in einer Lösung von Kaliumbisulfit gelöst und beim Eindampfen der Lösung ein Salz von der Formel $C_6H_7N_2SO_3K$ erhalten, welches, wie die Arbeiten von FISCHER³ erwiesen haben, das Kaliumsalz der Hydrazinbenzolsulfosäure



Trägt man dagegen Diazobenzolnitrat in eine kalte neutrale oder schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfit ein, so erstarrt die gelbroth gefärbte Flüssigkeit für sich oder auf Zusatz konzentrierter Kalilauge zu Krystallen von diazobenzolsulfosaurem Kalium $C_6H_5N_2SO_3K$.⁴

Das Interesse an der ersten Reaktion beruht darauf, daß das hydrazinbenzolsulfosaure Kalium, wie FISCHER bekannte, zu einer Körperklasse gehört, welche den Übergang von Diazokörpern zu solchen der Phenylhydrazinreihe ermöglicht.

Ungesättigte Verbindungen vermögen direkt Kaliumsulfit zu addieren und so in gesättigte Sulfosäuren überzugehen. Als MESSEL⁵ 23 g Maleinsäure mit 110 ccm einer Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium (aus 100 g K_2CO_3 und 400 ccm Wasser durch Einleiten von SO_2 bereitet) mehrere Stunden lang in einer Retorte am Rückflußkühler kochte, schieden sich beim Erkalten Krystalle von sulfobernsteinsaurem Kalium aus



Nach PINNER⁶ löste sich Mesityloxyd bei längerem Stehen mit einer konzentrierten Lösung von Natrium-

¹ B. 2. 51. — ² B. 4. 784. — ³ Ann. 190. 73.

⁴ Ann. 190. 73 — ⁵ Ann. 157. 15. — ⁶ B. 16. 1727.

Arbstoffe so erhalten werden, daß man sie mit 3 bis 4 Teilen der genannten Verbindungen bis zur vollständigen Alkalilöslichkeit einige Zeit auf 100° erhitzt. Man erhält Äthionsäureanhydrid durch Vereinigen von Schwefeläureanhydrid mit Äthylen $C_2H_4S_2O_6$.

Äthionsäurechlorhydrin erhält man nach PURGOLD,¹ wenn man auf Schwefelsäureanhydrid bei 0° Chloräthyl gibt. Hierbei verflüssigt sich ersteres nach und nach. Nach dem Erhitzen auf 100° schüttet man die Flüssigkeit tropfenweise in Wasser von 0°, wobei sich ein schweres Öl abscheidet, welches mit wasserfreiem Kupfernitriol² getrocknet wird. Ausbeute 600 g aus 2000 g SO_3 . Dies Öl wird im Vacuum rektifiziert, und erhält man so das im luftverdünnten Raume bei 80 bis 82° siedende

$C_2H_4 \begin{matrix} SO_2Cl \\ SO_2H \end{matrix}$ in reinem Zustande.

Man kann auch zu Sulfosäuren mancher Basen kommen, wenn man ihre sauren Sulfate für sich erhitzt. So ist die beste Darstellung der Benzidinmonosulfosäure nach GRIESS und DUISBERG³ folgende: Man rührt 1 Teil Benzidinsulfat mit Wasser zu einem dünnen Brei an, und setzt dann eine $1\frac{1}{2}$ Molekülen äquivalente Menge monohydratischer Schwefelsäure (?), mit Wasser ebenfalls verdünnt, hinzu, rührt gut durcheinander und dampft zur Trockene. Darauf pulverisiert man das gebildete saure schwefelsaure Benzidin und erhitzt es im Luftbade 24 Stunden auf ca. 170°. Die zusammengesinterte schwarze Masse wird zerrieben, mit Alkali extrahiert und aus der Lösung durch Essigsäure die Benzidinmonosulfosäure gefällt.

Auch die sauren schwefelsauren Salze des Rosanilins⁴ gehen ziemlich glatt in ihre Sulfosäuren über, wenn man z. B. 30 Teile Rosanilin mit 20 Teilen Schwefelsäure (spez. Gew. 1.714) und 100 bis 200 Teilen Wasser rührt und nach Zusatz von 400 Teilen Sand zur Trockene eindampft, auf 130 bis 140° erhitzt und

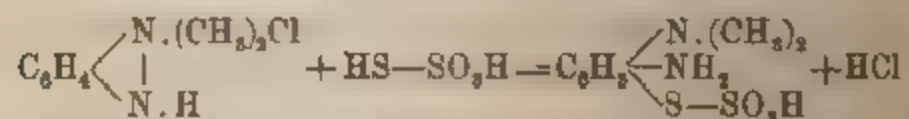
¹ Z. Ch. 1868. 669. — ² B. 6. 502. — ³ B. 22. 2458.

⁴ D. R. P. 19 715.

pulvert. Die Umwandlung des Sulfats in die Sulfosäure wird durch 5 bis 6stündiges Erhitzen auf 180 bis 200° im Kohlensäurestrom bewirkt, worauf die Masse mit Wasser ausgekocht wird. Es bilden sich Mono- und Disulfosäuren.

Zu den Sulfosäuren von Amiden kann man auch so kommen, daß man ihre **ätherschwefelsauren Salze** auf ca. 200° erhitzt.¹ Man neutralisiert etwa eine heiss bereitete und dann mit Wasser verdünnte Mischung von Weingeist und Schwefelsäure mit Kalk, konzentriert das Filtrat und giebt eine Lösung des oxalsauren Salzes der Basis zu. Nach nochmaliger Filtration dampft man zur Trockne und erhitzt den Rückstand im Kölbchen auf die angegebene Temperatur. Anfangs entwickelt sich unter Schäumen Alkohol. Nach dem Erkalten löst man in heissem Wasser, entfärbt mit Tierkohle und dampft die Sulfosäure zur Krystallisation ein.²

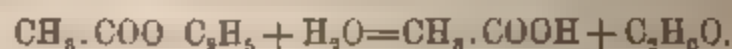
BERNTSEN³ kam nach der schematischen Gleichung



mit Hülfe der unterschwefligen Säure, die als Aluminiumverbindung zur Verwendung kam, zur Amidodimethylanilinthiosulfosäure.

Verseifen.

Unter Verseifen versteht man die Zerlegung eines Esters in seine Komponenten, die Säure und den Alkohol, welche durch Wasseraufnahme bewirkt wird.



Die Wasseraufnahme kann unter bestimmten Verhältnissen direkt statthaben, wie es die Verseifung der Fette im grossen nach WILSON und GWYNNE beweist, wo dieselben auf etwa 300° erhitzt werden, und ein

¹ B. 3. 970. — ² B. 7. 1349. — ³ Ann. 251. 49.

dann in sie geleiteter Strom von auf 315° erhitztem Wasserdampf sie in Fettsäuren und Glycerin zerlegt.

EINHORN und Rassow¹ erhielten durch 24stündiges Kochen des Dihydroxyanhydroekgoninmethylesters mit Wasser unter Abspaltung des Alkohols die freie Säure, und auch die salzsauren Ester der Alkohole, als welche man die Haloidverbindungen der Alkoholradikale doch auffassen kann, zerfallen nach NIEDERIST² beim Erhitzen mit Wasser in ihre Komponenten. So erhitze man im geschlossenen Raum 262 g Methyljodid mit 100 ccm Wasser 8 Stunden im Wasserbade und erhielt fast theoretischer Ausbeute die entsprechende Menge von Methylalkohol und Jodwasserstoffsäure $\text{CH}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{HJ}$.³ Beim Jodallyl führt schon Kochen am Rückflusskühler zum quantitativen Zerfall.

Im Laboratorium werden aber mit geradezu verschwindenden Ausnahmefällen alle Verseifungen unter Zuhilfenahme von **Alkalien**, **Natriumalkoholat** (Bleioxyd) oder **Säuren**, und ganz neuerdings auch mit Aluminiumchlorid, ausgeführt, wodurch die Operation manchmal schon bei Zimmertemperatur ermöglicht werden kann.

Zwecks Verseifung kocht man die Ester längere Zeit mit **Barytwasser** am Rückflusskühler und erhitzt, wenn

¹ B. 25. 1377 — ² Ann. 196. 350.

³ Anmerkung. Es möge hier daran erinnert sein, daß BUCHANAN (B. 4. 340) und dann THOMSEN (Ann. 200. 76) zeigten, daß auch Monochloressigsäure durch vieltägiges Kochen mit Wasser in Glyessigsäure (Glykolsäure) und Salzsäure übergeht. Wie aber später HOLZER (B. 16. 2955) fand, geht diese Umsetzung bei weitem glatter vor sich, wenn man zur wässrigen Lösung eine genügende Menge von fein gepulvertem Marmor (wohl besser gefälltes Calciumkarbonat) giebt. Auch HAUSSERMANN und BECK (B. 25. 2445.) führten das Orthonitrobenzylchlorid durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von Calciumkarbonat in den bei 74° schmelzenden Nitrobenzylalkohol über. Darnach erscheint es vielleicht nicht ausgeschlossen, daß eine beabsichtigte Spaltung von Estern mittelst alleinigen Kochens mit Wasser durch Zugabe von Calciumkarbonat erleichtert wird, resp. daß auf diese Art mancher nicht spaltbare Ester, bei dem bisher ätzendes Alkali verwendet wurde, durch dieses Mittel wird zerlegt werden können.

die Temperatur nicht genügt, im Einschlussrohr. Die nach beendeter Reaktion an Baryt gebundene Säure scheidet man durch eine stärkere Säure ab und schüttelt sie, wenn sie nicht ausfällt, mit Äther aus. Will man das Baryumsalz gewinnen, so entfernt man durch Kohlensäure den Überschuss des Barythydrats und dampft zur Krystallisation ein. Sollte man den Alkohol gewinnen wollen, was aber nur selten der Fall, so treibt man ihn durch Destillation, eventuell im Wasserdampfstrom, über, und scheidet ihn aus dem Destillat durch reichlich zugegebene Pottasche ab oder schüttelt einen sich dazu eignenden Alkohol mit Äther aus.

BAEYER¹ verseifte den Äthylindoxylsäureester durch Kochen mit alkoholischem Barythydrat und erhielt die freie Äthylindoxylsäure durch darauffolgendes Ansäuern in weissen Flocken.

Kalkwasser verhält sich wie Barytwasser. Die Schwerlöslichkeit des Calciumhydroxyds lässt aber die Anwendung des Barytwassers viel bequemer erscheinen.

Die weit häufiger als die erwähnten Alkalien als Verseifungsmittel benutzten **Kalilauge** oder **Natronlauge** verhalten sich in ihrer Einwirkung mit diesen fast immer identisch, und nur die Möglichkeit sie in viel konzentrierterer Form zu verwenden, lässt sie jenen oft vorziehen.

Das beim Kochen von ihnen stattfindende Stossen kann sehr lästig werden, und hat man nur kleine Mengen mit sehr konzentrierter Lauge, z. B. aus 1 Teil Wasser und 2 Teilen Kalihydrat, zu verseifen, so führt man das lieber im Einschlussrohr etwa bei 100° aus.

BISCHOFF² löste behufs Verseifung 500 g Kali in 200 ccm Wasser in einer geräumigen Schale und goss sodann 400 g Äthylacetbernsteinsäureester in kleinen Portionen hinzu. Die Temperatur hielt sich zwischen 120 und 126°. Der abgespaltene Alkohol verdampfte und als die letzte Portion eingegossen war (nach 15 Minuten), war die Verseifung beendet. Nun ward

¹ B. 14. 1743 — ² B. 24. 2015.

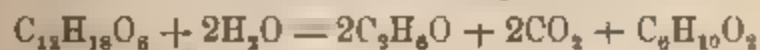
Nach Zugabe von Wasser mit verdünnter Salpetersäure ganz schwach angesäuert und die Flüssigkeit mit einer 30 g Bleinitrat enthaltenden Lösung ausgefällt. Der abfiltrierte und abgepresste Niederschlag wurde noch genau mit Schwefelsäure wieder zerlegt, und das Filtrat vom Bleisulfat hinterließ nach dem Eindampfen 90 % der Theorie an Äthylbernsteinsäure.

Nach BAEYER¹ verseift man den Indoxylsäureester am zweckmäßigsten so, daß man ihn in geschmolzenes Natriumcarbonat von ca. 180° einträgt. Säuren scheiden sich aus dem so erhaltenen gelben Salz die Indoxylsäure als einen fast weißen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag aus.

Sehr komplexe Säuren lassen sich manchmal nur durch Alkali von bestimmter Konzentration unzersetzt aus ihren Estern gewinnen. So bekam GUTHZEIT² beim Verseifen des Äthantetrakarbonsäuremethylesters nur Äthyltricarbonsäure, während BUCHNER,³ als er 1 g Ester mit 4,5 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1.2) 1½ Stunden kochte, dann neutralisierte, eindampfte, ansäuerte und ausätherte, die freie Äthantetrakarbonsäure krystallisiert erhielt.

Als Beispiel für eine Verseifung in der Kälte sei angeführt, daß KNORR 4 Teile Diacetbernsteinsäureester mit 5 Theilen Natronlauge von 25% Gehalt an NaOH durch 8tägiges Stehen in der Kälte in Säure und Alkohol zerlegte.

Bei solch komplexen Säuren kann die Stärke der verwendeten Lauge auch in der Kälte von größtem Einflusse sein, denn als KNORR⁴ denselben Ester in etwas mehr als der berechneten Menge 3%iger Natronlauge löste und die Lösung einige Tage sich selbst überließ, zerfiel er in Alkohol, Kohlensäure und Acetonylaceton



PAAL erhielt die Acetophenonacetylessigsäure aus ihrem Ester, indem er diesen mit 2%iger Kalilauge einige

¹ B. 14. 1743. — ² Ann. 214. 72. — ³ B. 25. 1158.

⁴ B. 22. 169.

zuerst genau abzu, und immer die entstandene Lösung in verdünnte Salzsäure zu versetzen.

Etwas weniger wichtig ist die Art der Säureabscheidung, aber auch die Ausbeute der sauren Lösung ist beträchtlich, die dem Wert der Kondensation aus Acetylacetat. Man erhält hier ein erhaltenes hochschmelzendes Salz, welches sich leicht in Wasser auflöst. So ist es möglich, die in der Lösung der freien Säuren aus der Art der Abscheidung erhaltenen Salze am besten mit der Wärme des Wassers zu versetzen, die verdünnte Masse als Lösung mit Wasser zu versetzen und alsdann durch Zersetzung der Lösung die Säure in Form eines Salzes zu erhalten. Aus dem ausgewaschenen Salz wird ein bestes durch Zusatz von ein wenig verdünnter Natrium- (Natrium-) Lösung der Masse im Wasser. Filtrat man, nachdem man vorher durch Zugabe von etwas Calcium-oxalat die Masse im Filtrat auf dem Wassertode zur Trockne getrieben hat, behufs Trennung einer noch vorhandenen Ursubstanz mit Äther aus, so erhält man die betreffende Säure als weiße krystallinische Masse, die sich durch Umkrystallisieren auf einen konstanten Schmelzpunkt bringt.

Verseift man durch Kochen mit **alkoholischer Lauge**, was häufig der Fall sein wird, so kann man den Überschuß des Alkalis größtenteils durch eingeleitete Kohlensäure als Karbonat abscheiden.

Pill und Hoffmann² fanden bei ihren Versuchen, den Ester der Isoamylmalonsäure $C_5H_{11}CH(COOH)_2$ zu zerlegen, daß alkoholische Kalilauge dies nur unvollkommen thut, während mehrstündiges Kochen mit konzentrierter wässriger Lauge dies völlig bewirkt, eine höchst selten gemachte Beobachtung.

Verfasser verseift jetzt nach zahlreichen Versuchen Rinderfett folgender Art. 1250 g von ihm werden auf dem Wasserbade geschmolzen und in 1,5 l 96%igen Alkohol

der sich in einem ca. 6 l fassenden auf einem Strohkrantz stehenden Kolben befindet, und ebenfalls vorher auf dem Wasserbade erhitzt war, gegossen. Inzwischen werden 400 g Kalihydrat in Stangen mit etwas Wasser übergossen, welche sich in ihm unter starker Wärmeentwicklung lösen. Diese heiße Lösung wird wegen der sehr heftigen Reaktion allmählich zur Fettlösung gegeben, und ist die letzte Portion zugesetzt und wiederum gut umgeschüttelt, so ist auch die Verseifung ohne äußere Wärmezufuhr vollendet, wie die Wasserlöslichkeit des Kolbeninhalts beweist.

KOSSEL und OBERMÜLLER¹ haben im **Natriumäthylat** ein ausgezeichnetes Mittel für die Verseifung, hauptsächlich von Fetten, schon in der Kälte gefunden. In einem Patent² beschreiben sie ihre Methode folgender Art: Die Verseifung findet bei gewöhnlicher Temperatur schnell und vollständig statt, wenn man eine Lösung von Fett, Wollfett, Walrat, chinesischem Wachs oder anderen Fettsäureestern in Benzol, Petroläther, oder Äther mit Natriumalkoholat versetzt, oder zu einer Lösung der Ester in den genannten Lösungsmitteln Alkohol hinzufügt, und dann metallisches Natrium einträgt. Es scheidet sich hierbei im Verlaufe weniger Minuten ein leicht filtrierbarer Niederschlag ab, welcher die Seifen enthält; beim Arbeiten mit metallischem Natrium überzieht er das letztere und muß von Zeit zu Zeit durch Schütteln, wobei er nicht leicht abfällt, entfernt werden. Während 1 kg Wollfett sonst z. B. nur durch 20 stündiges Erhitzen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift werden kann, erfordert es nach diesem Verfahren nur 50—60 g Natrium, kaum mehr als die theoretische Menge, und ist die Zerlegung schon beim Stehen in der Kälte in 24 Stunden vollendet. Im Filtrat von der Seife hat man in diesem Falle das Cholesterin und Isocholesterin.

Als sie³ Salol (Salicylsäurephenylester) auf diese Art verseiften, bekamen sie Salicylsäureäthylester und Phenol;

¹ Z. 14. 599.

² D. R.-P. 55057. -- B. 24. R. 319.

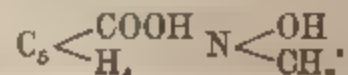
³ Z. 15. 422.

ersterer mußte weiter durch Natronlauge zerlegt werden. Die Verwendung von Natriumamylalkoholat führte zum Salicylsäureamylester. Die Methode ist also nur speziell für Fette geeignet.

Nach OBERMÜLLER¹ erfolgt die Umsetzung bei dem Verfahren so, daß fettsaures Glycerin + Natriumalkoholat, Glycerinnatrium + Fettsäureäthylester liefern. Das Glycerinnatrium zerfällt nun sofort durch Wasser, welches dem nicht völlig entwässerten absoluten Alkohol entstammt, wieder in Glycerin und Natriumhydroxyd, welches letztere jetzt nicht mehr auf Fett sondern Fettsäureäthylester einzuwirken hat, die es leicht zerlegt.

Fette zerfallen bekanntlich auch, wenn man sie mit Bleioxyd und Wasser kocht, in fettsaures Blei und Glycerin, und führen die so erhaltenen Bleisalze den Namen Bleipflaster.

HANZSCH² erhielt, als er das salzsaure Salz des Ammoniumhydrats des Nikotinsäureesters mit Silberoxyd behandelte, sogleich die freie Säure



wonach Silberoxyd ebenfalls verseifend zu wirken vermag.

So wie durch Alkalien vermag man Ester auch durch Säuren, Schwefelsäure, Salzsäure zu spalten, was sehr auffällig erscheint, da es ja eine Gewinnungsmethode von Estern ist, Säure und Alkohol bei Gegenwart einer anorganischen Säure aufeinander wirken zu lassen. Die erste derartige Beobachtung hat LAUTEMANN³ gemacht. Als er Jodwasserstoffsäure in Gaultheriaöl (Salicylsäuremethylester) leitete, schied sich Salicylsäure aus und bildete sich andererseits Jodmethyl



GAL⁴ teilte dann mit, daß Ester, wenn sie mit Bromwasserstoffsäure behandelt werden, ganz allgemein in

¹ Z. 16 156 - ² B. 19. 32. - ³ Ann. 125. 13.

⁴ Cr. 59. 1049

Säure und Bromalkyl zerfallen, Ameisensäuremethylester hierbei also Ameisensäure und Brommethyl liefert.

AUWERS und MEYER¹ gaben je 30 g eines Gemisches von isomerem Tetramethylbernsteinsäureester und Trimethylglutarsäureester, die sich durch fraktionierte Destillation nicht trennen lassen, mit dem gleichen Volum wässriger Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 zusammen und erhitzen etwa 10 Stunden im Einschlußrohr auf 100°. Die Verseifung blieb eine unvollständige, erwies sich aber hinsichtlich der Trennung der isomeren Säuren immerhin vorteilhafter als die mittelst alkoholischen Kalis.

SAPPER² hat gefunden, daß die Chlorwasserstoffsäure die für diesen Zweck am wenigsten geeignete von den dreien ist, was sehr wohl damit im Einklang steht, daß sie die für Gewinnung von Estern von ihnen am brauchbarsten ist. (Fluorwasserstoff wirkt allerdings noch weniger.)

Die geeignetste Form der Verseifung mit diesen Säuren ist wohl meistens die, daß man Eisessig bei 0° mit Bromwasserstoff sättigt und den Ester damit einige Zeit stehen läßt.

Die Verseifung des Acetylparaamidotriphenylkarbinols behufs Abspaltung der Acetylgruppe führt man nach BAEYER³ am vorteilhaftesten so aus, daß man den in Eisessig gelösten Körper in heiße verdünnte Schwefelsäure allmählich einträgt, bis zum Eintritt völliger Lösung kocht, und die Base schließlich mit Ammoniak fällt.

PAAL und BODEWIG⁴ fanden in der Schwefelsäure auch das geeignetste Mittel zur Abspaltung der Benzoylgruppe, und kochten zur Gewinnung von Orthonitrobenzylalkohol das durch Einwirkung von Natriumbenzoat (1½—2 T.) auf Nitrobenzylchlorid (1 T.) erhaltene Nitrobenzylbenzoat mit 50%iger Schwefelsäure 3–4 Stunden am Rückflußkühler.

Mit einem Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure verseiften MACKENZIE und PERKIN⁵ auch den Hexa-

¹ B. 23. 298. — ² Ann. 211. 179. — ³ B. 23. 1625.

⁴ B. 25. 2963. — ⁵ B. 25. B. 373.

methylenetrakarbonsäureester und kamen zur entsprechenden Säure. Ähnliche Säureester verseiften BISCHOFF und MINTZ¹ mit Schwefelsäure allein. 2 Teile von diesen wurden mit 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure, die mit 1 Teil Wasser verdünnt war, im Rundkolben am Rückflußkühler so lange auf 150–170° erhitzt, bis eine Probe der Reaktionsmasse in Alkali ohne Rückstand löslich war, was meist nur kurze Zeit erforderte; aber mit ihrer Art der Verseifung waren stets Nebenreaktionen verbunden.

Nach STEIN² werden Fettkörper und Öle, welche in Autoklaven mit einer 2,5–3%igen Lösung von schwefeliger Säure oder Bisulfiten bei einer Temperatur von 170–180°, wobei der Druck bis auf 18 Atmosphären steigt, behandelt werden, im Laufe von 9 Stunden völlig in Fettsäure und Glycerin zerlegt.

SCHMIEDEBEG³ teilt mit, daß die Verseifung der Chondroitinschwefelsäure am besten mit 3%iger Salpetersäure bewirkt wird, weil Schwefelsäure und Salzsäure zur Bildung brauner, kaum entfernbarer Nebenprodukte Veranlassung geben.

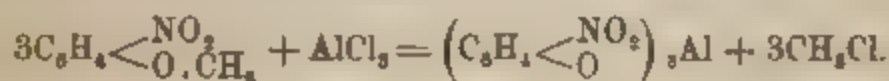
Wie HARTMANN und GATTERMANN⁴ gefunden haben, verseift das **Aluminiumchlorid** Phenolester und Derivate derselben, sowie Säureester mit großer Leichtigkeit. Diese Methode bietet außer ihrer Bequemlichkeit gegenüber der Verseifung mit Jodwasserstoff vor allem noch den Vorteil, daß ihr auch Körper wie Nitrophenolester, Ketonderivate von Phenolestern u. s. w., welche infolge der reduzierenden Eigenschaften der Jodwasserstoffsäure durch diese nicht in die freien Oxyderivate übergeführt werden können, zugänglich sind.

Werden Ester sehr energisch verseift, so verwendet man als Verdünnungsmittel Schwefelkohlenstoff. Versetzt man z. B. eine Lösung von 10 g Orthonitroanisol in dem doppelten Volum Schwefelkohlenstoff mit 10 g Aluminium-

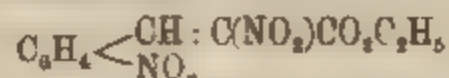
¹ B. 23 650. — ² D. R.-P. 61329. — ³ A. PA. 28 380

⁴ B. 25 3531

chlorid, so gerät infolge der eintretenden Reaktion der Schwefelkohlenstoff ins Sieden. Nach halbstündigem Erhitzen am Rückflusskühler erhält man 2 Schichten, deren obere aus Schwefelkohlenstoff und deren untere aus dem Aluminiumsalz des Nitrophenols besteht. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs wird der Rückstand mit Wasser zersetzt, mit Salzsäure angesäuert, und das Nitrophenol mit Wasserdampf in einer Ausbeute von 90% der Theorie übergetrieben

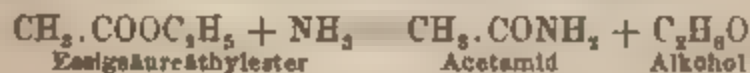


Während die Ester der tertiären Alkohole bekanntlich schon, wenn man sie im Einschlußrohr längere Zeit über ihren Siedepunkt erhitzt, in Säure und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff zerfallen, kommen andererseits auch Ester vor, die sich überhaupt nicht verseifen lassen. So fanden FRIEDLÄNDER und MAHLY,¹ daß eine Verseifung des Dinitrozimmtsäureesters



durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren nicht gelangt; erstere zersetzen ihn unter Braunfärbung, letztere spalten ihn glatt in Paranitrobenzaldehyd und Hydroxylamin.

Daß Ammoniak die angeführten Alkalien bei der Verseifung nicht zu vertreten vermag, hat LIEBIG² zuerst festgestellt. Es bilden sich dabei Amide, z. B.



¹ B. 16. 850. — ² Ann. 9. 130

**Einiges über Elementaranalyse,
sowie Erkennung und Bestimmung des Stickstoffs,
der Halogene und des Schwefels in organischen
Körpern.**

Das allgemeine Verfahren bei Ausführung von Elementaranalysen soll als bekannt vorausgesetzt werden. Ob es besser ist, im Bajonettrohre oder im offenen Glasrohre zu verbrennen, Sauerstoffgas von Anfang an oder erst gegen Ende der Analyse durchzuleiten, sind immer noch offene Fragen. Sicher ist, daß man mit beiden Methoden, schneller wohl mit der zweiten, zum selben Ziele gelangt, und daß die Vorteile der einen so wenig im ganzen die der anderen überwiegen, daß die eine Aussicht hätte, die andere völlig zu verdrängen. Zuerst hat LAVOISIER 1781 die Zusammensetzung organischer Körper durch Verbrennen mittelst Sauerstoffs zu bestimmen gesucht.

Auch Kupferoxyd für metalloidfremde Substanzen und Bleichromat für Verbindungen mit Gehalt an diesen sind bisher nicht durch Platin,¹ Manganoxyd² u. s. w. so wenig, wie das Glasrohr durch die Platinröhre zu verdrängen gewesen. Die Verwendung des Kupferoxydes rührt von GAY-LUSSAC her, der es 1815 zuerst benutzte. Dabei sind die hygroskopischen Eigenschaften des Kupferoxyds ziemlich bedeutend, so daß man gut thut, es wemöglich warm in die Röhren zu füllen, und das chromsaure Bleioxyd, dessen wasseranziehende Kraft außerdem nicht geringer³ ist, hält nach RITTHAUSEN⁴ beim Ausglühen an der Luft Kohlenstoff zurück, der nur durch Ausglühen im Sauerstoffstrom verbrannt werden kann. LIEBIG⁵ hatte zuerst eine Mischung von chromsaurem Blei und chromsaurem Kalium empfohlen. Es ist übrigens eine bekannte Erfahrung, daß die Elementaranalysen sehr halogenreicher Substanzen für den Kohlenstoff zu hohe Resultate⁶ zu geben pflegen.

¹ B. 9. 1377. — ² B. 21. 3173. ³ J. pr. Ch. 81. 184.

⁴ J. pr. Ch. 133. 141. — ⁵ Anleitg. zur Anal. organ. Körper Seite 32.

⁶ M. Ch. 1881. 111.

Zur besseren Bindung der Halogene schiebt man deshalb eine Silberspirale vorn ins Rohr. Bei der Verbrennung der Jodosobenzoësäure¹ erwies sich sogar die Vorlage mehrerer Silberspiralen als notwendig, da sonst, selbst bei Anwendung einer sehr langen Schicht von Bleichromat, freies Jod überging. Sind diese durch älteren Gebrauch mit etwas Halogensilber bedeckt, so führt man sie im Wasserstoffstrom aus. Vorgelegte Kupferspiralen erfüllen ihren Zweck weit weniger, weil, wenn sie zu heiß werden, das Kupferhalogen ins Chlorcalciumrohr sublimiert.

Substanzen, welche leicht Kohlenoxyd ausgeben, müssen mit sehr langer Kupferoxydschicht verbrannt werden, sonst fallen die Resultate bis 3% zu niedrig² aus.

Das Trocknen der Substanzen für die Elementaranalyse nimmt man noch immer am besten in der LIEBIG'schen Trockenröhre nach ANSCHÜTZ und KÉKULÉ³ vor,³ daßs man diese in einem Luftbade bei geeigneter Temperatur unter Überleiten eines Luft- oder indifferenten Gasstromes resp. im luftleeren Raume bis zur Gewichtskonstanz trocknet.

Sollte ein Körper hierbei Salzsäure oder Ammoniak verlieren, so fängt man diese in titrierten Lösungen auf, oder bestimmt sie gewichtsanalytisch.

Bei den Verbrennungen organischer Körper erhält man, wie LIEBIG⁴ sich ausspricht, auch bei wasserstofffreien Körpern stets eine gewisse Menge Wasser, und es ist ganz außerordentlich schwierig und noch keinem gelungen, eine solche Verbrennung zu machen und das Wasser dabei gänzlich auszuschließen. Das Chlorcalciumrohr zur Wägung des bei der Analyse sich bildenden Wassers hat BERZELIUS 1814 zuerst verwendet.

LIEBEN⁵ weist darauf hin, daßs, wenn man zur Verbindung des Verbrennungsrohres mit dem Trockenapparat für Luft und Sauerstoff lange Kautschukröhren anwendet, die Wirkung in vielen Fällen ungefähr dieselbe ist, wie

¹ B. 25. 2632. — ² Ann. 242. 27 und B. 25. 408.

³ Ann. 228. 303. — ⁴ Ann. 95. 259 — ⁵ Ann. 187. 143.

wenn man das vorher sorgfältig getrocknete Gas durch Wasser leiten würde. Er benutzt deshalb entweder Glas- oder dünne Bleiröhren. Man sehe auch wegen des Gegenstandes die neueren Arbeiten von BERTHELOT¹ über Spuren von Feuchtigkeit in Gasen ein.

Hat man gepulverte Verbindungen mit Kupferoxyd oder Bleichromat für die Analyse zu mischen, so nimmt man das Schütteln nach THÖRNER in einem besonderen Robre vor. Dasselbe ist 12—15 cm lang, 10—11 mm weit, unten rund zugeschmolzen und oben stark verengt, daß es bequem in eine Verbrennungsröhre eingeführt werden kann. Die fein gepulverte Substanz wird in einem Glasrohre abgewogen, welches sich leicht in das Mischrohr einschieben läßt. In letzteres wird zunächst eine einige Centimeter hohe Schicht von frisch ausgeglühtem, über Schwefelsäure erkaltetem Kupferoxyd oder Bleichromat gebracht, die Substanz aufgeschüttet, das Rohr mit einem glatten Kork verschlossen und nun kräftig geschüttelt. Der Inhalt des Rohres wird hierauf in die Verbrennungsröhre, welche bereits etwas Kupferoxyd oder Bleichromat enthält, ausgeleert, und dasselbe noch einigemal unter Schütteln nachgespült.

Die Notwendigkeit der Vorlage von Kupfer zur Zerlegung etwaigen Stickoxydes ist neuerdings von KLINGMANN² wieder ausführlich dargelegt worden, der direkt die Menge des gebildeten Stickoxydes bestimmt und bei dem Azin $C_{28}H_{18}N_2$ bis zu 8,40% der angewandten Substanzmenge gefunden hat.

Kupferspiralen sind hierfür den Silberspiralen vorzuziehen. Bemerken doch ZINCKE und KEGEL³ speziell, daß beim Verbrennen von Dichlormalonsäureamid die vorgelegte Silberspirale nicht genugte, um alle Untersalpetersäure zu zersetzen, und infolgedessen der Kohlenstoffgehalt zu hoch befunden wurde.

Als SCHULZE und STEIGER⁴ bei der Verbrennung von salpetersaurem Arginin $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ trotz der Vorlage von metallischem Kupfer den Kohlenstoff-

¹ Cr 110. 684. — ² B. 22. 3064. — ³ B. 23. 246. — ⁴ Z. 11. 49.

gehalt etwas zu hoch, den Stickstoffgehalt aber etwas zu niedrig fanden, legten sie, um zu prüfen, ob etwa Stickoxyd aus dem Verbrennungsrohre austrete, bei einer Wiederholung der Verbrennung, unter Verzicht auf die Kohlenstoffbestimmung, an Stelle des Kaliapparates einen mit Eisenvitriollösung beschickten Kugelapparat vor, sie konnten aber eine Farbenveränderung der Lösung, welche Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes doch hervorrufen müssen, nicht bemerken. Dagegen zeigte das in der Kugel des Chlorcalciumrohres kondensierte Wasser ziemlich stark saure Reaktion, was vielleicht auf einen sehr geringen Salpetersäuregehalt desselben hindeutete.

Nach SCHWARZ¹ ist es zweckmäßig mit Wasserstoff reduzierte Kupferspiralen so lange schwach anzuwärmen, bis sie etwas anlaufen, wodurch sie den adhärierenden Wasserstoff verlieren. Noch besser ist es aber jedenfalls, die Spiralen im Kohlenoxydgasstrom zu reduzieren. Diesen stellt man, für den Zweck gemischt mit der nicht hinderlichen Kohlensäure, durch Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure mit Oxalsäure dar.

Hat man Salze mit anorganischer Base zu verbrennen, so kann diese Kohlenstoff und Kohlensäure zurückhalten. Zur Vermeidung dieses Übelstandes giebt man für gewöhnlich in das Schiffchen Kaliumbichromat, welches beim schließlichen Erhitzen desselben die Kohle verbrennen hilft und die Kohlensäure aus den Alkalien austreibt.

Nach SCHWARZ und PASTROVICH² stellt man durch Fällen von reinem neutralen Kaliumchromat mit Quecksilberoxydulnitrat Quecksilberchromat dar, welches nach dem nötigen Auswaschen und schließlichem Glühen im Porzellantiegel sehr fein verteiltes reines Chromoxyd zurückläßt, und mit einem Überschufs von diesem wird die organische Substanz vermischt.

Sollten Körper so schwer verbrennliche Kohle hinterlassen, daß deren Verbrennung selbst im Sauerstoffstrome

¹ B. 13. 559. — ² B. 13. 1641.

nicht vollständig gelingt, so gelangt man nach DEMEL¹ zum Ziele, wenn man die Substanz im Schiffchen mit der 3—4fachen Gewichtsmenge an vorher ausgeglühtem Platinschwamm oder Platinmohr überdeckt hatte.

Hat man explosive Körper zu verbrennen, so muß man sie mit so viel Kupferoxyd etc. zu mischen suchen, daß die explosive Kraft dadurch bis zur Unschädlichkeit herabgedrückt wird.

Wenn auch die Resultate der Elementaranalyse, die seit 1830 in chemischer Beziehung keine Fortschritte mehr gemacht hat, vollkommen sichere sind, so geht doch selbst bei ihrer Durchführung durch den Geübten so viel Zeit in Ausübung einer schließlich für ihn rein baulastischen Thätigkeit verloren, daß es sehr wünschenswert erscheint, wenn eine sichere, allgemein verwendbare Methode, welche nach Art der KJELDAHLSchen Stickstoffbestimmung die analytische Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff auf nassem Wege in einem nicht eine ununterbrochene Aufmerksamkeit erfordernden Apparate ermöglichte, gefunden würde.

Vielleicht dürfen wir hoffen, daß die Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie, welche zum Ersatz der komplizierten Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen durch Messung von Gefrierpunkterniedrigungen oder Erhöhung von Siedepunkten führten, auch die Ausarbeitung eines bequemen Verfahrens für Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen, oder doch wenigstens für die ersteren, — etwa mit Hilfe von komprimiertem Sauerstoff —, bringen werden.

Schon BRUNNER² beschrieb eine Methode, nach welcher es ihm gelang, durch eine Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure den Kohlenstoffgehalt organischer Körper auf nassem Wege als Kohlensäure zu bestimmen, und in dem neuerdings von MESSINGER³ wieder ausgebildeten Verfahren besitzen wir jedenfalls eine Methode, deren weitere Vervollkommnung Kohlenstoffbestimmungen

¹ B. 15. 605 ² Pogg. Ann. 95. 379 (1855). — ³ B. 21. 2910.

aller Art auf diesem Wege ermöglichen wird. Es soll deshalb hier als Beispiel eines solchen wiedergegeben werden.¹

Im beifolgenden, von CLASSEN² herrührenden Apparate wird die organische Substanz mit Chromsäure und konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und die gebildete Kohlensäure mit Hilfe eines langsamen Luftstromes in einen gewogenen Kaliapparat geleitet. Um die Zersetzung in einem möglichst kleinen Kälbchen bewirken zu können, ist das Rohr, durch welches man Luft einführt, an die Trichterröhre angeschmolzen.

Da die Kohlensäureentwicklung manchmal rasch vor sich geht, ist es nötig, den Kaliapparat mit einer gewogenen Natronkalkröhre zu verbinden.

Zur Aufnahme und Analyse von Flüssigkeiten dienen kleine Glaskugeln, wie solche zur Elementaranalyse Anwendung finden.

Zur Ausführung der Analyse bringt man in den Kolben 5 bis 6 g Chromsäure (gepulvertes saures chromsaures Kalium leistet dieselben Dienste) und hierauf das Röhrchen mit der abgewogenen Substanz (0,15–0,35 g). Bei der Befestigung des Kolbens an den Kühler muß man mit Vorsicht zu Werke gehen, damit die Substanz mit der Chromsäure nicht in Berührung kommt. Bei Anwendung von saurem Kaliumchromat ist diese Vorsicht überflüssig. Zur Entfernung der im Apparate vorhandenen Kohlensäure leitet man nun Luft, die vorher durch Natronlauge und eine Natronkalkröhre gegangen, im langsamen Strome ein; während dieser Zeit kann die Wägung



Fig. 41

¹ Anmerkung. Inzwischen hat MESSINGER B. 23 2756 einen verbesserten Apparat für seine Methode beschrieben, bei dem aber die bestehende Einfachheit des ursprünglichen nicht mehr voll zum Ausdruck kommt. Dieser liefert nämlich bei manchen Substanzen konstant 0,8 bis 1% Kohlenstoff zu wenig, ist also nicht in allen Fällen verwendbar, worauf hiermit ganz speziell aufmerksam gemacht sei.

² Quantit. Analyse, III. Auflage, Seite 239.

des Kaliapparates und der Natronkalkröhre vorgenommen werden. Die gewogenen Apparate werden mit der mit Glasperlen gefüllten Trockenröhre verbunden. An die Natronkalkröhre bringt man noch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr an, das das Zurücksteigen von feuchter Luft verhindert. Ist in dieser Weise alles zur Oxydation vorbereitet, so läßt man durch die Trichterröhre 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure einfließen, während welcher Zeit man den Luftstrom unterbricht. Von jetzt ab muß für eine starke Kühlung gesorgt werden.

Zur Analyse flüssiger Verbindungen muß das Kügelchen mit Hilfe des Trichterrohres zersprengt werden.

Das Kölbchen wird jetzt mit einer ganz kleinen Flamme, die das untergelegte Asbestpapier kaum berührt, erwärmt. Nach einigen Minuten tritt eine langsame Kohlensäureentwicklung ein, die an der Oberfläche des Oxydationsgemisches wahrnehmbar ist. In diesem Augenblicke muß die Flamme ganz entfernt werden, und erst dann, wenn die Kohlensäureentwicklung beinahe zu Ende ist, wird bis zum Schlusse der Operation eine weitere Erwärmung vorgenommen. Die Verbrennung bedarf somit fast keiner Aufsicht. Nach 2 Stunden ist die Substanz vollkommen zersetzt, und zur Entfernung des Sauerstoffes aus dem Apparate wird noch eine halbe Stunde Luft durchgeleitet.

Die Methode führt also in vielen Fällen — ausgeschlossen sind leicht sublimierbare Substanzen — zu brauchbaren Resultaten, nur darf keine Überhitzung stattfinden, sonst tritt eine stürmische Reaktion ein, nebelförmige Dämpfe streichen durch den Apparat und geben ein Plus im Kaliapparate.

Enthält die Substanz Halogene, so muß hinter dem Kühlapparate eine kleine DRECHSELSche Waschflasche von etwa 100 ccm Inhalt mit 40 ccm konzentrierter Jodkaliumlösung und eine kleine, mit Glaswolle gefüllte U-Röhre eingeschaltet werden. Die eine Hälfte der Glaswolle wird mit Silbernitratlösung, die andere, der Trockenröhre zugewandte Hälfte, mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet.

Schwefel, Phosphor und Arsen werden in Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure verwandelt. Die Halogene entweichen als solche

Nach CROSS und BEVAN¹ soll man die bei der Zersetzung der organischen Substanz unter der Einwirkung der Chromsäure und Schwefelsäure auftretende Kohlensäure nicht wägen, sondern über Quecksilber auffangen und messen. Nach ihren Erfahrungen tritt nämlich neben Kohlensäure stets Kohlenoxyd, und zwar im Beginn der Reaktion mehr als gegen Ende, auf. Sauerstoff wird bei der Zersetzung nicht frei, wenn das Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure nicht über 100° erhitzt wird. Wie die mitgeteilten Beleganalysen zeigen, sind die Resultate gut, wenn man als Korrektur für die von der Schwefelsäure absorbierte Kohlensäure zu dem direkt berechneten Prozentwerte Kohlenstoff das Produkt aus diesem Werte und der Konstanten 0.016 addiert, also z. B. $C = 43.55 + 43.55 \times 0.016 = 44.25\%$ ²

Stickstoff.

Den Stickstoff weist man qualitativ so nach, daß man die zu untersuchende Substanz mit Natronkalk im

¹ B 22. R. 135.

² Anmerkung. Unter völligem Verzicht auf die Berücksichtigung irgend welcher Arbeiten auf diesem Gebiete (!) hat neuerdings OKADA herausgefunden und schleunigst bekannt gegeben, daß, wenn man organische Substanzen, deren Zusammensetzung von hygienischem und physiologischem Interesse ist (Fleisch, Milch, Harnsäure, Salicylsäure etc.) mit schwach rauchender Schwefelsäure und Zusätzen, wie Quecksilber, nach Art der KJELDAHL'schen Methode behandelt, deren Kohlenstoffgehalt qualitativ in Kohlensäure, die er nicht im Kaliapparat wägt, sondern in titriertem Barytwasser auffängt, übergeht (!). Die sich natürlich gleichzeitig entwickelnde schweflige Säure zeigt bei diesem Verfahren die lebenswürdige Eigenschaft, beim Durchleiten der Gase durch eine mehrere Centimeter hohe Schicht einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung sich, aus dem Gasgemisch heraus, quantitativ von dieser absorbieren zu lassen, die An- oder Abwesenheit von Kohlenoxydgas, sowie andere Kleinigkeiten sind nicht erst besonders konstatiert worden. Zum Schluß teilt OKADA mit, daß sich diese seine Methode wahrscheinlich auch zu einer Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen verwenden lassen. Alles Nähere kann man im *Archiv für Hygiene* XIV, 4, Seite 364—373, lesen.

Röhrchen erhitzt und auf das Auftreten von Ammoniakdämpfen achtet.

Viel empfindlicher ist die von LASSAIGNE¹ herrührende Methode. Man erhitzt nach ihm die fragliche Verbindung mit Kalium (an dessen Stelle jetzt meist Natrium genommen wird) in einem Glasrohre zum Glühen, übergießt den Rückstand mit Wasser (Vorsicht!) und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von Eisenvitriol in Eisenchlorid und dann mit Salzsäure. Zeigt sich ein blauer Niederschlag, so war Stickstoff vorhanden. Der blaue Niederschlag rührt natürlich davon her, daß der Stickstoff mit dem Natrium in Gegenwart von Kohlenstoff zu Cyannatrium zusammentritt, das in der alkalischen Lösung mit den Eisensalzen sich zu Ferrocyannatrium umsetzt, worauf nach dem Ansäuern der Lösung das überschüssig vorhandene Eisen mit diesem Berlinerblau liefert. Abwesenheit von Ammoniak und salpetersauren Salzen ist natürlich Bedingung.

JACOBSEN² hat dann zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß diese altbewährte Methode manchmal versagt, nämlich dann, wenn organische Körper neben dem Stickstoff Schwefel enthalten. Anstatt der Cyanverbindung entsteht in dem Falle die Rhodanverbindung des Alkalimetalles z. B. bei den Amiden der Sulfosäuren, Sulfharnstoff u. s. w. In einzelnen Fällen liefern solche Körper beim Erhitzen für sich eine so stickstoffreiche und schwefelarme Kohle, daß mit dieser der Nachweis gelingt, aber sicher zum Ziel führt folgende von ihm angegebene Abänderung, die auf teilweiser Überführung des Rhodankaliums durch Eisen in Cyankalium beruht:

Ein Körnchen der Substanz wird mit mindestens dem 4—5fachen Volumen Eisenpulver gemischt und dieses Gemisch ganz wie nach LASSAIGNE mit Kalium oder Natrium zusammengeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser übergossen, die Lösung nach einigen Minuten abfiltriert, mit wenigen Tropfen Salzsäure übersättigt und mit einer verdünnten Eisenchlorid-

¹ Ann 48. 367. — ² B. 12. 2317.

lösung versetzt. Natürlich darf ein Gemenge des anzuwendenden Eisenpulvers mit einer stickstofffreien organischen Substanz, z. B. Zucker, bei dieser Prüfung keine Blau- oder Grünfärbung erkennen lassen.

Nach GRÄBE¹ gelingt der Stickstoffnachweis neben dem Schwefel auch dann, wenn man, entgegen dem sonstigen Gebrauche, sehr viel Kalium anwendet; dessen Überschuss vertritt dann wohl die Rolle des Eisens in der JACOBSENSchen Modifikation der Methode. Dagegen kann man in den Diazoverbindungen den Stickstoff so überhaupt fast nie nachweisen, weil er früher entweicht, als die Einwirkung auf das Alkalimetall stattfindet.

Quantitativ bestimmt man jetzt den Stickstoff entweder nach DUMAS oder nach KJELDAHL.

Die Ausführung der DUMASSchen Methode im allgemeinen soll als bekannt vorausgesetzt werden. Die zum Auffangen des Stickstoffes vorgeschlagenen Apparate hat ILINSKI² zusammengestellt. Am einfachsten ist es wohl, sich eines graduierten Rohres, das einen gut schließenden Hahn trägt, zu bedienen, und die Kalilauge durch Ansaugen bis an diesen Hahn in die Höhe zu bringen. Nachdem man sich überzeugt, daß alle Luft ausgetrieben, saugt man nochmals und beginnt mit dem Verbrennen der Substanz.

Um nicht etwa Kalilauge (Natronlauge ist unbrauchbar), die man durch Auflösen von 1 Teil Ätzkali in 2 Teilen Wasser darzustellen hat, in den Mund zu bekommen, ist jenseits des Hahnes eine kugelförmige Erweiterung an das Rohr angeblasen.

Zur Entwicklung der Kohlensäure im Rohre dient entweder fein gestoßener Magnesit oder nach ILINSKI Mangan-
karbonat, welches sehr wenig hygroskopisch ist, einen sehr regelmäßigen Kohlensäurestrom giebt und das Fortschreiten der Zersetzung durch Braunfärbung erkennen läßt.

Schwer verbrennlichen Substanzen mischt man außer Kupferoxyd ein wenig Quecksilberoxyd bei, natürlich

¹ B. 17. 1178 — ² B. 17. 1347.

nicht mehr, als daß man sicher sein kann, daß der frei werdende Sauerstoff auch vollständig von der Kupferspirale absorbiert wird.

Wenn stickstoffhaltige Körper durch schwach erwärmte Kohlensäure zersetzt oder in beträchtlicher Weise verflüchtigt werden, kann man die Kohlensäure nicht aus Magnesit etc. entwickeln, sondern entnimmt sie einem Kohlensäureapparate und leitet das Gas in raschem Strome, aber nicht zu lange Zeit, durch die hinten zu einer Kapillare ausgezogene Verbrennungsröhre.

FISCHER¹ mischte z. B. phenylkarbazinsaures Phenylhydrazin sorgfältig in einem feinen Glasröhrchen mit gepulvertem Kupferoxyd, worauf letzters mit Kupferoxyd vollständig gefüllt und in die wie gewöhnlich beschickte Verbrennungsröhre eingeführt wurde. Nachdem die Luft durch einen raschen kalten Kohlensäurestrom verdrängt war, wurde die am hinteren Ende der Röhre befindliche Kapillare abgeschmolzen, während das vordere Gasleitungsrohr unter Quecksilber tauchte, dann durch vorsichtiges Aufklopfen die in dem engen Röhrchen befindliche Substanz in die Verbrennungsröhre gebracht und nun wie gewöhnlich verbrannt.

GEHRENBECK² hat neuerdings eine Methode vorgeschlagen, Wasserstoff und Stickstoff zu gleicher Zeit zu bestimmen, indem die DUMASSCHE Methode zu dem Zwecke von ihm modifiziert wird, ein Verfahren, welches von KEHRMANN und MESSINGER³ sehr gelobt wird.

Nach O'SULLIVAN⁴ sollen bei der Stickstoffbestimmung nach DUMAS 4—11% der Stickstoffs als Stickoxyd aus der Röhre entweichen.

Die Methode, auf nassem Wege den Stickstoff quantitativ zu bestimmen, verdanken wir KJELDAHL.⁵ Das Prinzip der Methode ist, die betreffende Substanz einige Zeit hindurch mit einer reichlichen Menge konzentrierter Schwefelsäure bis auf eine dem Siedepunkte der Säure naheliegende Temperatur zu erhitzen, und zwar unter Zugabe die Oxy-

¹ Ann. 190. 124. — ² B. 22. 1694 — ³ B. 24. 2172.

⁴ B. 25. R. 804. ⁵ Z. A. 1883. 366.

dation beschleunigender Mittel, das nunmehr vorhandene Ammoniak abzudestillieren und titrimetrisch zu bestimmen.

Über die zuzusetzenden Mittel herrscht noch keine allgemeine Übereinstimmung; das ursprünglich verwendete Kaliumpermanganat ist vom Kupfersulfat und Quecksilber¹ abgelöst worden u. s. w. Neuerdings schlägt GUNNING² das Kaliumsulfat vor, dessen Verwendung, sowie die des Quecksilberoxyds sehr bequem und wirksam ist, und welche beiden Verfahren hier deswegen speziell wieder gegeben werden sollen. G. verwendet ein Gemenge, welches er durch Zusammenschmelzen von 1 Teil K_2SO_4 mit 2 Teilen gewöhnlicher Schwefelsäure erhält. Die Masse ist bei Zimmertemperatur halb fest, schmilzt aber leicht und kann aus erwärmten Gefäßen bequem ausgegossen werden. 500—1000 mg des zu untersuchenden Stoffes werden in einem Kolben von ungefähr 300 ccm Inhalt — in größeren Kolben kann man aber leicht viel größere Mengen organischer Stoffe, z. B. 100 g Fleisch u. s. w. zersetzen — mit rundem Boden, kurzem Hals und möglichst kreisrunder Öffnung mit 20—30 ccm des Gemenges auf einem BUNSSENSchen Gasbrenner erhitzt. Flüssigkeiten werden vorher, notigenfalls unter Zugabe von etwas Säure, im Kolben zur beginnenden Trockne gebracht.

Zuerst entsteht ein starkes Aufschäumen, während Säure mit viel Wasser, später stärkere Säure entweicht. Dieser Verlust an Säure und die damit verbundene Konzentrierung der Säure im Kolben darf natürlich nicht zu weit gehen. Man hat aber die Regulierung vollkommen in seiner Gewalt, denn wenn dem Kolben ein genau anschließender Trichter aufgesetzt und dessen Mundung mit einem Uhrglase verschlossen wird, werden die Säuredämpfe beinahe vollkommen kondensiert und fließen zurück.

Benutzt man aber nach ARNOLD und WEDEMAYER³ eine Mischung von 3 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil Kaliumsulfat, so bleibt das starke Schäumen aus.

¹ Vergleiche *P. Ar.* 46. 581 — ² *Z. A.* 1889. 189.

³ *P. Ar.* 52. 590

Sobald der Schaum sich zu legen anfängt, kann der Apparat sich selbst überlassen werden, und wenn man die Flamme so reguliert, daß die verdampfende Säure regelmäßig an den Wänden zurückfließt und die daran haftenden kohligen Stoffe herunterführt, so wird das Ziel in möglichst kurzer Frist erreicht. Man erhält, sofern keine färbenden Metalloxyde zugegen sind, ein weißes Produkt, das nach dem Erkalten gelöst und weiter verarbeitet wird.

Die für die Zersetzung erforderliche Zeit ist nicht immer dieselbe. Oft genügt eine halbe Stunde, bisweilen weniger; mehr als $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden nimmt die Zersetzung mit dem Säuregemenge aber niemals in Anspruch.

Die Beleganalysen weisen vorzüglich stimmende Zahlen auf.

Mit **Quecksilberoxyd**¹ arbeitet Verfasser folgender Art: In einem Kolben, dessen Kugel ca. 600 ccm Kapazität und dessen Hals eine Länge von 15 cm hat, bringt man die Substanz, deren Stickstoffgehalt bis zu 0.03 g betragen mag. Zu dieser giebt man 7—8 ccm einer Schwefelsäure von 15% SO_3 -Gehalt, die man nicht mit der Pipette aufsaugt, sondern in einem Gläschen abmißt, und fügt dann noch 0.4 g Quecksilberoxyd zu. Das beim Anwärmen auf dem Sandbade eintretende Schäumen legt sich bald, worauf bis zum Wasserhellwerden der Flüssigkeit stark erhitzt wird.

Wegen der namentlich anfangs infolge der Reduktion von SO_3 durch die organische Substanz entweichenden schwefligen Säure muß man natürlich unter einem Abzuge arbeiten.

Die Verarbeitung flüssiger Substanzen findet ganz in derselben Art statt. Giebt man z. B. 10 ccm Harn in den Kolben, hernach die Schwefelsäure, wobei natürlich starke Erwärmung eintritt, und fügt dann Quecksilberoxyd zu, so entweicht beim Erhitzen so viel verdünnte Säure, daß das Zurückbleibende in Gegenwart des Quecksilberoxydes die organische Substanz völlig zerstört, und allen Stickstoff zugleich in Ammoniak überführt.

¹ Nach WILFARTH, C. 1885. 113.

DAFERT,¹ welcher sich sehr ausführlich mit der Verwendbarkeit der KJELDAHLschen Methode beschäftigt hat, kommt zu dem Schlusse, daß sich die stickstoffhaltigen Körper in 2 Klassen teilen lassen, nämlich:

1. in solche, die ohne Vorbereitung nach der Methode untersucht werden können;
2. in solche, welche einer Vorbehandlung bedürfen

Zu den direkt dem KJELDAHLschen Prozeß zugänglichen Körpern gehören nach ihm: alle Amide und Ammoniumbasen, die Pyridin- und Chinolinkörper (?), die Alkaloide, die Bitterstoffe, die Eiweißkörper und verwandte Substanzen. Höchst wahrscheinlich gehören auch die Indolabkömmlinge hierher u. s. w.

Zur zweiten Gruppe gehören, allerdings mit einzelnen Ausnahmen, alle Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Hydrazo- und Amidoazokörper, die Verbindungen der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, die Hydrazine und wahrscheinlich auch die Cyanverbindungen.

Für Nitrokörper empfiehlt er folgende von ihm als die rationellste ermittelte Behandlung:

Man löst die zu analysierende Verbindung in 10 ccm Alkohol (oder, wenn sie sehr widerstandsfähig ist, unmittelbar in gewöhnlicher englischer Schwefelsäure), versetzt mit Zinkstaub und erwärmt unter Hinzufügen von 10 ccm englischer Schwefelsäure bis zur völligen Verjagung des Alkohols. Ist dieselbe erfolgt, so fügt man 10 ccm des von KREUSLER empfohlenen Säuregemisches aus 1 l rektifizierter konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Phosphorsäureanhydrid und ein wenig Quecksilber zu und arbeitet wie bei gewöhnlichen Körpern. Auf gleiche oder ähnliche Weise behandelt, lieferten auch die von DAFERT untersuchten Nitrosokörper und ebenso eine Azoxyverbindung ganz gute Resultate.

Nach CHENEL² soll man Nitroverbindungen für die KJELDAHLsche Methode mit Jod und Phosphor reduzieren. Er verfuhr z. B. so mit dem Nitronaphtalin, das

¹ A. Z. 1888 224.

² B. Par. 3. 7. 324.

auf diese Art zu Naphtylamin reduziert sehr genaue Resultate gab.

Die Methoden zur Salpetersäurebestimmung¹ nach KJELDAHL fallen nicht in den Rahmen dieses Buches

Die schliesslich bei Verwendung von 0.4 g Quecksilberoxyd als Oxydationsmittel erhaltene Flüssigkeit² verdünnt man im Kolben durch Zugabe von Wasser. Zu der Lösung giebt man dann 80 ccm einer 25^oigen Natronlauge mit der Vorsicht, dass man anfangs nur so viel zusetzt, dass die sehr warme Flüssigkeit schwach sauer bleibt. Nachdem sie unter der Wasserleitung abgekühlt worden ist, fügt man erst den Rest der Lauge zu, weil jetzt die Gefahr des Entweichens von Ammoniak aus der alkalischen Lösung keine grosse ist. Immerhin arbeitet man rasch.

Nachdem man noch 1—2 g **Zinkstaub** in den Kolben gegeben, die das Stossen der alkalischen Flüssigkeit während des Kochens völlig aufheben, treibt man nunmehr das Ammoniak über, was man, indem man eine halbe Stunde auf freier Flamme kräftig kochen lässt, sicher quantitativ erreicht, ohne dass die Flüssigkeit im Kolben übermässig

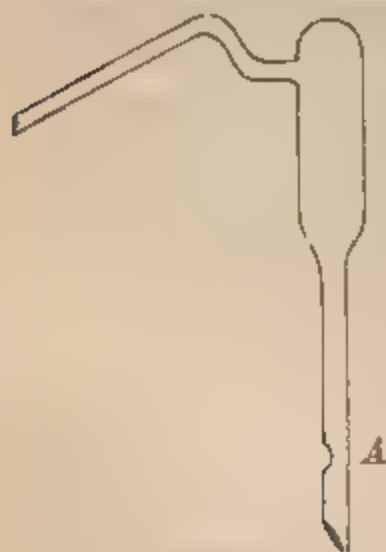


Fig. 42

dick wird, wenn man den nebenstehend abgebildeten Apparat dem Destillationskolben aufsetzt, durch den auch das Überspritzen alkalischer Flüssigkeit in die Vorlage völlig unmöglich wird. Die Länge dieses Aufsatzes beträgt ca. 25 cm, sein Durchmesser im weiten Teil 3,2 cm. *A* geht durch den Stopfen des Destillationskolbens, während *B* zum Kühler führt. Die untere seitliche Öffnung bei *A* zeigt sich hierbei von ganz besonderer Wirksamkeit. Ohne dieselbe werden die

zurücklaufenden Tropfen, welche den Gasen den Durch-

¹ Z. A. 26. 92.

² Mit der GUNNINGschen Lösung verfährt man ebenso, nur braucht man mehr Natronlauge

gang verwehren, durch die ganze Länge des Aufsatzes fortwährend hin- und hergeschlendert, während nach ihrer Anbringung dieses sofort aufhört. Der Zinkstaub kann hier nicht durch Stückchen granulierten Zinks¹ vertreten werden, denn wenn auch diese das Stossen der siedenden alkalischen Flüssigkeit fast eben so gut beseitigen, so sind sie doch nicht im Stande, jene geringen Mengen Stickstoff, welche das Quecksilber in Form amidartiger Bindung festhält, von ihm zu trennen, während diese in Gegenwart von Zinkstaub als Ammoniak mit übergetrieben werden.

Hat man viele Stickstoffbestimmungen auszuführen, so benutzt man einen flachen blechernen Kühler, durch welchen etwa 6 Kühlröhren gleichzeitig durchgeführt sind.

Da die zur Verwendung kommenden Reagentien Schwefelsäure, Natronlauge u. s. w. nicht ganz frei von Stickstoff sind, bestimmt man diesen Gehalt ein für allemal und zieht ihn von den erhaltenen Resultaten ab.

Zu diesem Zwecke bereitet man eine für eine große Zahl von Analysen ausreichende Menge von Reagentien auf ein Mal, und führt mit ihnen unter Anwendung einer stickstofffreien Substanz, z. B. Zucker, eine Bestimmung nach KJELDAHL aus, die dann ihren Gesamtgehalt an Stickstoff ergibt.

Das Ammoniak fängt man in einer Vorlage auf, als welche eine Flasche oder eine PELIGOTSCHE Röhre dienen kann, die man mit Wasser beschickt, dem man etwas mehr, als dem zu erwartenden Ammoniak entspricht, an $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure, also etwa zwischen 25 und 50 ccm, zufügt. Jeder ccm von ihr zeigt natürlich 0.0014 g Stickstoff an. Die überschüssig vorgelegte Menge titriert man mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge zurück.

Als Indikator verwende man MAYSSCHE² Lackmuslösung, die man folgender Art erhält: 100 g Lackmus werden ohne vorheriges Pulvern mit 700 ccm Wasser zum Kochen erhitzt, und dieses wird alsdann abgegossen. Der Rückstand wird nochmals mit 300 ccm Wasser aufgeköcht.

¹ P. Ar. 52 591. — ² Z. A. 25. 402.

Die vereinigten Auszüge läßt man 1—2 Tage absitzen, säuert dann deren Filtrat mit Salzsäure an und dialysiert so lange, bis im Wasser keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist, was man bei öfterem Wasserwechsel im Laufe von 8 Tagen erreicht. Die Lösung bewahrt man in einer mit einem Wattebausch verschlossenen Flasche auf. Sie setzt im Laufe von Monaten immer wieder feste Substanzen ab, von denen sie abfiltriert wird, bleibt aber jahrelang gegen Säuren und Alkalien äußerst empfindlich.

Nach L. L'HÔTES¹ vergleichenden Versuchen zwischen der WILL-VARRENTRAPPSchen, DUMASSchen und KJELDAHLschen Methode traten Differenzen zwischen den Resultaten nur auf, wenn bei der letzteren die Schwefelsäure selbst nach 1¹/₂tägigem Erhitzen noch gefärbt erschien. Die Differenz soll von einer geringen Verflüchtigung von Ammonsulfat während der langen Dauer der Operation herrühren.

Leider ist nichts vollkommen in der Welt, selbst nicht diese so vollkommene Methode für Stickstoffbestimmungen, denn GRÜNHAGEN² teilt mit, daß sie bei Stickstoffbestimmungen im Methylenäparatoluidin, $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ und ihm nahestehenden Basen, deren Stickstoffgehalt mit Leichtigkeit in Ammoniak übergehen sollte, versagt. Zuerst wurden dieselben nach der DUMASSchen Methode ausgeführt, wobei aber immer zu wenig Stickstoff gefunden ward. Dies mochte daran liegen, daß die beim Verbrennen mit Kupferoxyd zurückbleibende Kohle Stickstoff zurückhält. Auch bei der Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom war es nämlich sehr schwer gewesen, die letzten Partikelchen graphitartig abgeschiedener Kohle zu verbrennen. Aber auch die Bestimmungen nach KJELDAHL gaben reichlich 3 % Stickstoff zu wenig. Nur die Methode von WILL und VARRENTRAPP,³ also die Verbrennung der Substanz mit Natronkalk, lieferte ein mit der Berechnung übereinstimmendes Resultat.

¹ Cr. 1889. 817. — ² Ann. 256, 289 u. 293. — ³ Ann. 39 257.

Amidoguanidinderivate geben nach THIELE¹ ebenfalls nach KJELDAHL nur einen Teil ihres Stickstoffs her, speziell die Amidotetrazotsäure $\text{H}_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \\ \searrow \text{NH}-\text{N} \end{array} \text{N}$ nur etwa den fünften Teil.

Chlor, Brom und Jod weist man qualitativ so nach, daß man die betreffenden Substanzen mit Kalk glüht, wobei das Halogen sich mit diesem verbindet und nunmehr in gewöhnlicher Art erkannt werden kann. Körper aber wie Monochlorbenzol, Monochlortoluol, lassen sich nicht leicht durch Kalk zersetzen.

Viel empfindlicher und mit viel weniger Substanz ist das von BEILSTEIN² angegebene Verfahren ausführbar.

Zum Nachweis der Halogene erhitzt man nach ihm die Verbindung mit reinem Kupferoxyd, das sich im Ohr eines Platindrahtes befindet, zuerst in der inneren, dann in der äußeren Flamme des BUNSENBrenners. Grünfärbung zeigt die Anwesenheit von Halogenen an, und deren Dauer gestattet einen Schluß auf ihre ungefähre Menge.

Die Reaktion gelingt auch mit so leichtflüchtigen Körpern, wie Jodmethyl und Chloroform.

Quantitativ bestimmt man die Halogene entweder durch Glühen mit Kalk im offenen Rohre oder durch Erhitzen mit Salpetersäure im Einschlußrohre, seltener nach einer anderen von den vielen vorgeschlagenen Methoden.

Für ersteres Verfahren bringt man in ein ziemlich enges Rohr aus schwer schmelzbarem Glase etwas Ätzkalk, der chlorfrei sein muß, darauf die mit Kalk gemischte Substanz und nun wieder Ätzkalk. Die Länge des einseitig zugeschmolzenen Rohres betrage etwa 40 cm. Nach dem Glühen, mit dem man vom offenen Ende aus beginnt, und Erkalten löst man den Inhalt in verdünnter Salpetersäure und bestimmt die Halogene, wie üblich.

¹ Ann. 270, 56 ² B. 5 620

Da jodhaltige Körper zur Entstehung von Jodsäure oder freiem Jod Veranlassung geben, giebt man, wenn es sich um solche handelt, vor dem Silbernitratzusatz etwas schweflige Säure zu.

Die Verwendung der Salpetersäure im Einschlußrohr rührt von CARIUS¹ her.

Flüssigkeiten und alle Körper, auf die Salpetersäure, die womöglich das spezifische Gewicht 1.5 — entsprechend etwa 90% HNO_3 — habe, heftig einwirkt, wägt man in Röhrchen von etwa 10 cm Länge ab und giebt diese als solche in das Einschmelzrohr. Dieses bestehe aus Kaliglas, sei 0.45 bis 0.5 m lang (es kann dann zu 4 bis 6 Analysen dienen), habe eine innere Weite von 13 mm und eine Wandstärke von 1.5 bis 2 mm. Man verwendet 0.2 bis 0.3 g Substanz, für welche 3–4 g Säure genügen. Für Körper der aliphatischen Reihe genügt eine Temperatur von 150–200°; für solche der aromatischen Reihe geht man während 1½ Stunden bis 250–260°. Um das vorhandene Halogen sofort zu binden, giebt man mit der Substanz zugleich etwas mehr festes Silbernitrat als theoretisch hierfür notwendig ist, in die Röhre.

Hat man Flüssigkeiten aus irgend welcher Ursache in Kügelchen abgewogen, so müssen diese, welche schließlich mit dem Halogensilber mitgewogen werden, aus schwer schmelzbarem Glase sein, da solche aus Natronglas nach TOLLENS² so viel Alkali während des Erhitzens an die Salpetersäure abgeben, daß daraus ein beträchtlicher Fehler entsteht.

Da Jodsilber Silbernitrat hartnäckig zurückhält, muß es, bevor es aufs Filter gebracht wird, erst einige Male mit Wasser ausgekocht werden.

Enthält eine organische Verbindung mehrere Halogene, so erfolgt deren Trennung und Bestimmung schließlich ganz in der Art der anorganischen Analyse.

Neuerdings wird auch wieder häufiger die von SCHIFF³ modifizierte PIRIASCHE Methode benutzt, bei der man im offenen Gefäß arbeitet.

¹ Ann. 136. 129 und B. 3. 698. ² Ann. 159. 95.

³ Ann. 195. 293.

Man wägt die Substanz, welche Chlor oder Brom enthalten darf und nicht zu flüchtig sein soll, in einem Platintiegel von etwa Fingerhutgröße ab, füllt den Tiegel mit einem Gemenge von 1 Teil wasserfreiem Natriumkarbonat und 4–5 Teilen Kalk und stellt nun den kleinen Tiegel in einen größeren so mit der Öffnung nach unten, daß er auf den Boden des aufrechtstehenden größeren zu stehen kommt; der ringförmige Zwischenraum zwischen beiden wird gleichfalls mit der Zersetzungsmasse ausgefüllt.

Erwärmt man hierauf mit einer Spitzflamme, so erreicht man es sicher, daß ein Teil der Masse bereits glüht, wenn die Substanz sich zu zersetzen anfängt. Eine Analyse erfordert etwa 14 g Zersetzungsmasse, welche sich schließlich leicht vom größeren Tiegel ablöst.

Für jodhaltige Körper darf man nur Natriumkarbonat allein als Zersetzungsmasse verwenden, weil bei Gegenwart von Kalk das schwer weiter zu behandelnde Calciumjodat sich bildet.

Schwefel.

Qualitativ weist man die An- oder Abwesenheit von Schwefel wohl am besten nach VOHL¹ oder nach HORBACZEWSKI² nach, indem man die zu untersuchende Verbindung nach ersterem mit Natrium erhitzt, alsdann in Wasser löst, Nitroprussidnatriumlösung zufügt, worauf die blauviolette Färbung den Schwefel anzeigt.

H. konstatierte die Abwesenheit von Schwefel speziell im Elastin folgender Art: 2 g Substanz wurden in konzentrierter kochender Kalilauge gelöst und in die erkaltete Lösung Chlor im Überschuss eingeleitet. Nach dem Übersättigen mit Salzsäure wurde gekocht, bis sich kein Chlor mehr entwickelte, und dann heiß mit Chlorbaryumlösung versetzt. Als sich selbst nach 48 Stunden keine Spur einer Trübung zeigte, war sein Nichtvorhandensein erwiesen.

Aus den Ergebnissen dieser Methoden ist nicht zu ersehen, in welcher Form der Schwefel in der Ver-

¹ Z. A. 1863. 442. — ² Z. 6. 331.

bindung enthalten ist. Um das zu entscheiden, prüft man nach VOHL mit folgender Lösung.¹

Man vermischt 1 Volumen Wasser mit 2 Volumen reinem Glycerin in einer Kochflasche, erhitzt zum Sieden und setzt frisch bereitetes Kalkhydrat in kleinen Mengen so lange zu, bis die Flüssigkeit vollständig damit gesättigt ist. Alsdann giebt man frisch bereitetes Bleioxydhydrat oder auch Bleiglätte im Überschuss zu und läßt einige Minuten schwach aufkochen. Die erkaltete Flüssigkeit gießt man vom Bodensatz ab und bewahrt sie vor Kohlensäure geschützt auf.

Werden mit dieser Flüssigkeit Substanzen erhitzt, welche den Schwefel als solchen enthalten, wie Haare, Taurin etc., so werden diese Verbindungen durch ausgeschiedenes Schwefelblei sofort schwarz; enthält aber der Körper den Schwefel in der Form von Sauerstoffverbindungen, so tritt keine Reaktion ein.

Die quantitative Bestimmung des Schwefels wird meist nach CARIUS² Salpetersäuremethode, ganz wie sie für die Halogene beschrieben wurde, ausgeführt. Nur wenn es sich um Sulfosäuren aromatischer Körper handelt, muß bis 300° erhitzt werden.

Um Springen der Röhren zu vermeiden, läßt man in solchen Fällen, nach dem Erhitzen auf 200°, erkalten, öffnet das Rohr, um die bereits gebildeten Gase herauszulassen, und beendet nach erneutem Zuschmelzen die Bestimmung nun erst bei der hohen Temperatur. Die schließlich vorhandene Schwefelsäure wird als Baryumsulfat gewogen.

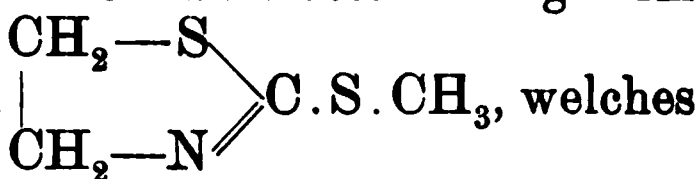
Nach HÖLAND³ oxydiert man den zu untersuchenden Körper mittelst mäßig konzentrierter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr. Die Methode verdient nach ihm mit vollem Recht als die zuverlässigste genannt zu werden, wenn es darauf ankommt leicht oxydierbare, nicht zu kohlenstoffreiche Körper zu untersuchen. Bei schwer

¹ B. 9 876. - ² Ann. 116. 1

³ Ch. Z. 1893. 99. HÖLAND hat bei dieser Gelegenheit auch alle sonst bekannt gewordenen Methoden der Schwefelbestimmung nochmals geprüft.

oxydierbaren oder bei Körpern, die sich durch einen hohen Kohlenstoffgehalt auszeichnen, läßt sie nach ihm im Stich. So glatt die Erwärmung im Wasserbade von sich geht, so schwierig, ja unmöglich ist es höhere Temperaturen auf die Rohre wirken zu lassen, ohne daß eine Zertrümmerung derselben eintritt. Vorsichtiges Erhitzen von Grad zu Grad ließ diesen Übelstand nicht beseitigen. Offenbar tritt eine zu rapide Zersetzung, also Kohlensäureentwicklung ein, welche die Rohre trotz öfteren Öffnens sprengt.

GABRIEL¹ mußte für die Schwefelbestimmung im *α*-Methylmerkpto-*c*-thiazolin



48.12% Schwefel enthält, so verfahren, daß er die Substanz mit rauchender Salpetersäure 3 Stunden auf 200° erhitzte, die erhaltene Flüssigkeit eindampfte, mit Pottasche absättigte, eindunstete und mit Soda und Kaliumchlorat verschmolz. Unterließ er das Verschmelzen, so war nur etwa die Hälfte des Schwefels in Schwefelsäure verwandelt (25.04 % Schwefel), die andere Hälfte offenbar in die sehr beständige Methansulfosäure übergegangen. In ähnlicher Art ist das Verfahren bereits von ARENDT² für die Bestimmung des Schwefelgehaltes in veraschten organischen Substanzen vor langer Zeit beschrieben und empfohlen worden.

Den Schwefelgehalt nicht-flüchtiger Verbindungen kann man natürlich stets durch Verschmelzen mit Kaliumchlorat, oder Salpeter und Kaliumkarbonat, in schwefelaures Salz überführen und in dieser Form alsdann bestimmen.

Nach MESSINGER³ führt bei den meisten (aber nicht bei allen) weniger flüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen auch folgendes Verfahren zum Ziel:

Die abgewogene Verbindung wird mit 1½—2 g Kaliumpermanganat und ½ g reinem Kaliumhydroxyd

¹ B. 22. 1154.

² *Wachstum der Haferpflanze*. Leipzig. 1857. Seite 28.

³ B. 21. 2914.

in einen Kolben von $\frac{1}{2}$ l Inhalt gebracht, der einen Rückflusskühler trägt. Durch die obere Mundung dieses werden 25 bis 30 ccm Wasser in den Kolben gegossen, und hierauf wird 2—3 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit, die am Ende der Operation schwach rot gefärbt sein soll, wird nach und nach konzentrierte Salzsäure durch den Kühler gegossen und nach beendeter Gasentwicklung so lange wiederum erwärmt, bis die Flüssigkeit klar erscheint. Man spült nun den Inhalt des Kolbens in ein Becherglas und fäkt die Schwefelsäure mit Chlorbaryumlösung, die man, um das Baryumsulfat in leicht filtrierbarer Form zu erhalten, siedend zur siedenden¹ auszufallenden Flüssigkeit giebt.

Auch läßt sich der Schwefel vieler Substanzen so oxydieren, daß man sie in Eisessig löst, und nun in kleinen Mengen Permanganat zugiebt, bis die Einwirkung eine vollständige geworden ist.

¹ Siehe LUNGE, *Sodaindustrie*. Braunschweig 1879. 1 93.

- HAMMARSTEN hat eine größere Anzahl von auch sonst empfohlenen Methoden der Schwefelbestimmung einer vergleichenden Untersuchung unterzogen, eine Arbeit, welche im Original (Z. 9 273) eingesehen werden muß.

Nachtrag.

Die auf Seite 33 abgebildete Sicherheitsvorrichtung an Wasserluftpumpen liefert jetzt das glastechnische Institut von Max Stuhl, Berlin NW Philippstr. 22, mit der Abänderung, daß als Ersatz der Kautschukverbindungen die Glasrohren direkt mit einander verschmolzen sind. Hierdurch hat sich die Montierung des Apparates auf ein schmales Brett ermöglichen lassen.

Sachregister.

- loressigester 197.
60.
arbonsäure 262.
henonacetylessigsäure
chlorid 77. 184. 190.
uppe, Abspaltung der 491.
eren 77.
1. 60. 62.
soluter 135.
plosionen 72.
rweifelsaure Salze 269.
. 484.
säureanhydrid 482.
lorhydrin 483.
cetbernsteinsäureester
rbostyryl 322.
trit 262.
achlorobromid 147. 216.
lenbromid 159.
ykoldinaphtylester 310.
idoxylsäureester, Ver-
ng des 487.
itrolsäure, Reduktion der
lfosaures Baryum 479.
yt, Darstellung des 132.
de, Darstellung aroma-
her 368.
n 274.
de 207. 226. 228. 231
1 60. 62.
soluter 131. 134.
- Alkoholische Kalilauge als Re-
duktionsmittel 411.
Aluminium 151. 411.
— chlorid für Kondensation
281.
— für Verseifung 492.
— jodid 206.
Ameisensäureester für Konden-
sation 357.
Amidoacetanilid 413.
— benzol 439.
— diäthylresorcin 455.
— dichlorbenzaldehyd 415.
— dimethylanilinthiosulfosäure
484.
Amidonaphtol 453.
— phenylglyoxylsäure 416.
— phenylpropionsäure 415.
— säuren, Abscheidung der 416.
— zimmtsäureester 456.
Amine, Nitrierung der 328.
Ammoniak, Entwicklung im
Einschlufsrohr 48.
— für Kondensation 288.
— Reduktion 411.
— Wirkung auf Ester 493.
Ammoniakalische Silberlösung
405.
Ammonsulfit, Darstellung des
430.
Amylalkohol 1. 5. 64.
— chlorid 170.
Anilin 412.
— Oxydationsprodukte des 353.

- Anilinjodid 199
 Anisil 383.
 Antimonchlorid für Chlorübertragung 175. 184.
 für Kondensation 289.
 Anthracen 445
 — hydrure 421. 423.
 Anthrachinonsulfosaures Kalium 274
 Arginin 227.
 Arsenige Säure 248. 425.
 Arsensäure 254.
 Asbestfilter 56.
 Atomigkeit höherer Fettalkohole, Bestimmung der 391.
 Aurintrikarbonsäure 314
 Aussalzen 69.
 Ausschütteln 1.
 Autoklaven 43.
 Azobenzol 254. 410. 411 427.
 — farbstoffe als Indikatoren 229. 470.
 — phenol 277.
 — toluol 450.
 Azoxybenzol 451. 463. 482.
 Bäder 11.
 Baryumoxydhydrat 289.
 — sulfocyanid, Löslichkeit in Alkohol 11.
 — superoxyd 355.
 Basen, AffinitätsgröÙe der 221.
 Benzamid 284. 407.
 Benzofuril 383
 Benzidinmonosulfosäure 470. 482. 483.
 Benzoessäureisopropylester 257.
 Benzol 1 60
 — Verunreinigung des 65.
 — sulfonsäure 285.
 — sulfonieren 89.
 — sulfosäure 466 469.
 trisulfosäure 275 475.
 Benzophenon 355.
 Benzopinakon 444.
 Benzotrichlorid für Kondensation 290
 Benzoylacetone 300.
 — aldehyd 301.
 Benzoylbenzoessäure 320.
 — brenztraubensäureester 147
 — bromid 158
 chlorid 163. 198.
 fluorid 217.
 — gruppe, Abspaltung der 491.
 — hyperoxyd 355.
 — ieren 79. 268
 jodid 214
 Benzpinakolin 324
 Benzylalkohol 435.
 Bernsteinsäureester 260
 Beschlagene Retorten 25.
 Blausäure-Addition 289
 — Auftreten bei Oxydationen 408
 — als Kondensationsmittel 290.
 Bitterstoffe, Gewinnung von 54.
 Bleiacetat zum Entfärben 55.
 Bleiessig zum Entfärben 55.
 Bleioxyd 355.
 — hydrat 398. 455.
 — superoxyd 355
 Blutkohle 56.
 Boraxlösung als Lösungsmittel 81
 Bortrijodid 213.
 Braunstein 161. 356
 Brom 136. 357
 — Bestimmung 510.
 anil 143.
 — äthyl 152. 216.
 äthylbernsteinsäureanhydrid 138.
 — benzoessäure 139
 — benzol 149 160
 — benzylbromid 141.
 bernsteinsäure 153
 — buttersäurechlorid 141.
 brenztraubensäure 145
 chinolin 158
 — cymol 147.
 — dichloräthan 185
 essigsäure 144.
 hydrin 156
 — hydrozimmtsäure 156
 Bromieren 136.
 aromatischer Sulfosäuren 147.
 Bromkalk 159

- Bromlävulinsäure 145.
— natrium, Löslichkeit in Alkohol 11.
— nitrobenzol 150.
— nitromethan 148.
— piperidin 159.
— säure 364.
— überträger 149.
— wasser 146.
— wasserstoffgas 136. 156.
Buttersäurepropylester 261.
Butylidenbromid 159.
Butyljodid, tertiäres 209.
- Calciumjodid für Jodierung 213.
— salze, Verschmelzen von 276.
Cerotinsäure 391.
Chinaldin 309.
Chinhydron 442.
Chinit 435.
Chinolin 302. 315. 322.
— disulfosäure 472.
— sulfosäure 467.
Chinon 387.
Chlor-Darstellung 161.
— Bestimmung 510.
— acetanilid 185.
— acetessigester 197.
— acetylen 165.
— äthyl 169. 170. 216.
— ameisensäureester 288.
— anil 362.
— anilin aus Nitrobenzol 456.
— benzoessäure 171. 174.
— benzol 171. 182. 191. 192. 193.
— brombenzoessäure 145.
— bromtoluol 176.
— calcium 3. 126. 129. 290.
— essigsäure 190.
Chlorieren 160.
— jod 212. 363.
— kalk 185. 363.
— nitrobenzol 175.
Chloroform 1. 60. 65.
— Darstellung 187.
Chlorphenol 162. 187.
— propionsäure 168.
— resorcin 197.
- Chlorsäure 364.
— schwefel 189.
— toluol 193.
— tropasäure, Reduktion der 451.
— überträger 174.
Chromoxydul 411.
— säure 364.
Chromylchlorid 368.
Chrysen 40. 423.
Cinchoninsulfosäure 301.
Coniin 231. 244.
Cyankalium 11. 292.
- Dampfdichten nach Hofmann 89.
— — V. Meyer 85. 91. 95.
— — Meyer und Demuth 99.
Dämpfe, Durchleiten durch glühende Röhren 39.
Darstellung von Salzen 220.
Destillation 13.
— Fraktionierte 16. 20.
— — im Dampfstrom 28. 37.
— im Wasserdampfstrom 26.
— — Alkoholdampfstrom 28.
— — Ätherdampfstrom 29.
— — überhitzten Dampfstrom 27.
— — luftverdünnten Raume 32.
— Sicherheitsvorrichtung für 35. 516.
— Trockene 29. 32.
— unter Überdruck 41.
Diacetbernsteinsäureester, Verseifung des 487.
Diäthylkarbinol 317.
Dialyse 82.
Diamidodibenzylanilin 459.
— hydrozimmtsäure 457.
Diazoäthansulfosaures Kalium 255.
— benzonitrat 250.
— tieren 191. 193. 209. 247.
Dibenzoylmethan 300.
— hydrochinon 286.
Dibenzylkarbinol 432.
Dibromanthranilsäure 139.
— collidin 148.

- Dibromdinitromethan 351.
 sulfanilsäure 142
 Dichloracetamid 186
 — äthyamin 186.
 — amidoessigsäureester 183
 — benzil, Reduktion des 413
 — benzoessäure 184. 185.
 — hydrin 189.
 — isochinolin 194
 — methan 185
 — naphtochinon 166.
 — nitroanilin 167
 Dicyanstilben 139
 Dihydrobenzaldehyd 406.
 Diisopropylglycol 293
 Dijodacetamid 201.
 — acetone 213.
 — acetylen 208.
 — akrylsäure 208.
 — anilin 212.
 — benzol 206
 — kresol 213
 — phenol 200.
 — phenylpropionsäure 205.
 Dimethylakrylsäureester 307
 anthracen 449.
 — chinolin 308.
 — diphenol 311
 — karbinol 317.
 — oxalsäureester 317.
 Dinitroanilin 441.
 anthrachinon 463.
 azoxybenzol 461
 — benzin 342.
 — dikresol 345.
 — diphenyl 339
 — heptylsäure 458.
 — hydrochinon 331.
 — methylanilin 336
 — naphthol 333.
 — propan 350 457.
 — pyren 246.
 — toluidin 441.
 Dioxynaphtalindisulfosäure 276
 Diphenol 377.
 Diphenyl 289.
 — diacetylen 376 385.
 — essigsäure 324.
 — karbinol 444.
 Diphenylenphenylmethan 306.
 Diphenylketon 306.
 — methan 324.
 — phenylendiamin 324
 — propionsäure 313.
 Disulfobenzoessäure 473.
 Dithymolphenylmethan 313
 Doppelbad für Schmelzpunkts-
 bestimmungen 119.
 Doppelsalze 229
 Einfluß des Lichts auf Bro-
 mierungen 140.
 — — auf Kondensationen 280.
 Einschlufsröhren 43.
 — Bestimmung des Drucks in
 49.
 — Entleeren der 46.
 — Entwickeln von Cl und NH₃
 in 47.
 — Öffnen der 45
 — Vermeiden von Explosionen
 der 51
 Eisen 151. 176. 411.
 — bromür 151.
 — chlorid 174. 371
 — chlorür 414.
 — jodür 205.
 — oxydhydrat 372.
 — oxydulsulfat 415
 Eisessig für Kondensation 290.
 — Kondensierende Wirkung
 des ZnCl₂-haltigen 322.
 — für Krystallisation 66
 — als Lösungsmittel 9.
 Eiweißstoffe 69. 75. 462.
 Elementaranalyse 494.
 Entfärben von Flüssigkeiten 53.
 Entwässern „ „ 126.
 Essigester 1. 60. 259.
 Essigsäure 60
 Essigsäures Chlor 189.
 Estergewinnung 256.
 Etardsche Reaktion 368.
 Explosionsofen 50.
 Explosive Salze 245.
 Exsiccatoren 126.
 — Heiẖbare 128
 — mit Paraffinbeschickung 129.

Extraktionsapparat nach Farnsteiner 70.

— — Neumann 7.

— — Reinsch 71.

— — Schwarz 8.

— mittel 70.

Farbstoffe, Gewinnung mancher durch Fällungsmittel 54. 56.

Fäulnis, Chemische Wirkung der 277.

— bakterien, Filter für 58.

Fenchylchlorid 179.

Ferrocyankalium, Fällung von Basen durch 228.

Fette Verseifung der 488.

Filtrieren 56.

Fittigsche Synthese 294.

Fluoräthyl 217.

— ieren 217.

— naphtalin 219.

— oform 218.

Formaldehyd 385. 417.

Formylieren 79.

Fuchsin 354. 391. 394.

Furfurylidenaceton 301.

Gasdruckregulator 51. 111.

Gentisin 271.

Glühende Röhren, Durchleiten von Dämpfen durch 39.

Glukonsäure 360. 361. 395.

Glutarsäure 422.

Glycerinaldehyd 359. 401.

— säure 399.

Glycerose 359.

Glykolsäure 395. 405.

Golddoppelsalze 234.

Hempelsche Siederöhre 20.

Heptylsäure 422.

Hexaäthylbenzol 285.

— brombenzol 150.

— chlorbenzol 168.

— chlorxylol 183.

— hydrobenzoesäure 434.

— hydroterephthalsäure 418.

— methylparaleukanilin 319.

Hexaäthyloxyanthrachinon 404.
— oxydiphenylmethandikarbonsäure 310.

Hexyljodid 210.

Hydrochinon 388.

— ester 270.

Hydrokollidinkarbonsäureester 279. 396.

Hydroxylamin 278. 372. 417. 452. 457.

Indigo 273. 341.

— disulfosäure 473.

Indolderivate 320.

Indoxanthinsäureester, Oxy-
dation des 371.

Indoxylsäureester 371.

— Verseifung des 487.

Isatinchlorid 178.

— säure 416.

Isoamylmalonsäure 488.

— chinolin 194. 446.

— dialursäure 361.

— dinaphtyl 289.

— propylbromid 141.

— propyljodid 209.

Jod als Halogenüberträger 149. 173.

— Addition an Alkaloide 207.

— Nachweis u. Bestimmung 50.

— Wiedergewinnung 267.

— acetanilid 212.

— äthyl 203. 204. 216.

— aldehyd 201.

— allyl 160.

— anilin 199.

— benzol 199. 201. 202. 209.

— butyl, Tertiäres 209.

— chinolin 210.

— durol 201. 205.

— essigsäure 199.

Jodierung 198.

Jodnatrium, Löslichkeit in
Alkohol 11.

— orcin 201.

— phenol 200. 206.

— phosphonium 419.

— phosphor 424.

— propargylsäureester 202.

Jodpropionsäure 206.

- propionsäure 204
- propylalkohol 211.
- thioxen, Reduktion des 450.
- thymol 213
- thymoljodid 207.
- überträger 203
- wasserstoff 208 417 490
- zimmtsäure 208.

Kaliumarsenit 425.

- bichromat 373.
- bisulfat 263. 291. 478.
- chlorat 375.
- cyanid 292
- ferricyanid 228. 376.
- ferrocyanid 228
- ferrooxalat 417.
- hydroxydschmelzen 271.
- hypobromid 160
- jodat 377.
- manganat 378
- nitrit 326.
- permanganat 54. 377.
- pyrosulfat 263. 478
- sulfhydrat 425

Kalkmilch 468.**Kältemischung** 59.**Karboxypyrotartronsäureester** 307.**Karboxystyrol** 440.**Kautschuk** 131 161.**Kieselguhr für Filtration** 58.**Kieselsäureester** 295**Kohlenstoffbestimmung nach**
Messinger 498.**Kolben mit Kugelaufsatz** 22**Kolieren** 57.**Kollidindikarbonsäureester** 396.**Korke, Abdichten der** 7. 34

- Schutz der 161.

Krystallisation 59

- Einleiten durch Infektion 73.

Krystallisationsmittel 60.

- wasserbestimmung 223

Kreolin 81.**Kühler** 14. 15. 110.**Kumarin** 297**Kupfer** 294.

- acetat 382

Kupferbromid 160

- bromür 159
- chlorür 191.
- lösung, Alkalische 382
- oxyd 384
- oxydul 348. 455.
- pulver 192.
- spiralen, Reduktion der 497.
- sulfat 130. 384.
- zink 444 449.

Lakmuslösung 509**Laktobionsäure** 358**Laktone, Reduktion der** 435.**Lävulinsäurechlorid** 184.**Le Bel Henningerscher Auf-**
satz 21.**Linksäpfelsäureester** 257.**Linnemannscher Aufsatz** 21.**Loslichkeitsbestimmungen** 223.**Lösungsmittel** 8.**Luftbäder** 12

- oxydation 385

Lysol 81.**Magnesium** 425

- chlorid 293.

Malonsäureester 261.**Mangansuperoxyd** 386.**Melissinsäure** 391.**Menthol** 366**Menthylechlorid** 179**Mesitylen** 322

- disulfosäure 474.

Metaphosphorsäure 474.**Methan** 444.**Methylalkohol** 60

- amin 393 429
- äthyltoluol 424
- chinolinkarbonsäure 365.
- 367
- hydroxylamin 458.

- ketol 321

- xylylketon 283

Methylenfluorid 218

- jodid 422

Mischkrystalle 73.**Molekulargewichtsbestimmun-**
gen 83

Molekulargewichtsbestimmungen nach Beckmann 107.

— — Hofmann 89.

— — V. Meyer 85. 91. 95.

— — Meycr und Demuth 99.

— — Raoult 102.

Moschus, Künstlicher 334.

Muskarin 353.

Myricyljodid 205.

Naphtalin für Krystallisation 66.

— derivate, Hydrierung der 429.

— sulfosäuren 471.

— — Abbau der 276.

— tetrachlorid 166. 168.

Naphtalsäure 374. 389.

Naphtolsulfosäuren 276. 471.

Naphtylaminsulfosäure 472.

— keton 318.

— methylester 320.

— schwefelsäure 467.

— sulfosäure 468.

Natrium 294.

— Granulierung des 426.

— acetat 295.

— amalgam 295. 425. 433.

— äthylat 267. 298. 489.

— bichromat 387.

— bisulfat 478.

— hydrosulfit 437.

— hydroxydschmelzen 271.

— jodid, Löslichkeit in Alkohol 11. 213.

— nitrit 248. 252. 390.

— superoxyd 390.

Natronkalk 390.

— lauge für Kondensation 301.

Nigellin 226.

Nikotinsäureester, Verseifung des 490.

Nipekotinsäureesterchlorhydrat 266.

Nitrieren 326.

Nitroäthan 349.

— acetanilid 331.

— amidokörper 460.

— anilin 53. 330. 438. 440. 461.

— benzaldehyd 371.

Nitrobenzamid, Reduktion des 440.

— benzol 60. 66. 348. 391.

— benzolsulfosäure 477.

— benzoylmalonsäureester 444.

— benzylidenchlorid 165.

— benzylchlorid 178.

— butylen 337.

— chinon 369.

— chlorbenzaldehyd 342.

— dimethylanilin 330. 343.

— indazolkarbonsäure, Nicht-reduzierbarkeit der 461.

— jodphenol 208.

— körper, Abscheidung der 342.

— kresol 338.

— methan 351.

— milchsäure 408.

— oxyazobenzolsulfosäure 342.

— oxybenzaldehyd 332.

— phenanthren 333.

— phenol 344. 347.

— salicylsäure 345.

— säure 339.

— tetramethyldiamidotoluol 344.

— thiophen 334.

— toluidin 330.

— toluol 341.

— zimmtsäure 140.

Nitrosoacetophenon 300.

Oktobromdinaphtylamin 152.

Oxalate 222.

Oxalsäure 303.

Oxychinolin 242.

Oxydation 351.

Oxyhämoglobin, Krystallisation des 74.

— korksaures Zink 243.

— terephtalsäure 277.

— uvitinsäureester 262.

Ozon 392.

Palladiumwasserstoff 278.

Pentabrombenzol 149.

— — naphtol 152.

— chloraceton 165.

— methylbenzoesäure 284. 286.

- Pentabrommethyldiamin 429.
 Perchlorameisensäureester 288.
 — benzol 175.
 — ieren 184.
 Perhydrure 269.
 PERKINSche Reaktion 296.
 Petroläther 1. 60. 67. 70. 285.
 Phenol 1. 5. 60. 67. 285. 408.
 — dikarbonsäure 274.
 — sulfosäure 466.
 Phenylacetylen 376.
 — dichloracetonitril 182.
 — dichloresigsäureester 183.
 Phenylendiamin 231.
 Phenylhydrazin als Reduktionsmittel 437.
 — hydrindon 315.
 — schwefelsäure 466.
 — sulfaminsäure 477.
 — zimmtsäurenitril 301.
 Phloroglucin 273. 276.
 Phosgengas 165.
 Phosphor als Bromüberträger 152.
 — chlorobromid 158.
 — molybdänsäure 226.
 — oxychlorid 193. 264. 305.
 — trichlorid 195.
 — pentabromid 157.
 — pentachlorid 177.
 — saureanhydrid 306.
 — tribromid 158.
 — trichlorid 195. 307.
 Phosphorige Säure 488.
 Phtalaldehyd 425.
 Phtaleine 319. 324.
 Pikraminsäure 249.
 Pikrate 222.
 Pikrinsäure, Verbindung mit Kohlenwasserstoffen 81.
 Piperidin 403. 428.
 Platinchlorid 393.
 — doppelsalze 238.
 — ierter Asbest 393. 402.
 — schwarz 393. 401.
 Proteinstoffe, Zersetzung der 462.
 Pseudopepton 82.
 Purpurin 438.
 Pyridin 60. 68. 241. 403. 428.
 Pyrotraubensäure 291.
- Quecksilberacetat 393.
 — chlorid 196. 394.
 — nitrat 394.
 — oxyd 394.
- Reduktion 409.
 Resorcinkarbonsäure 279.
 — ester 269. 291.
 Retorten 13. 31.
 Rosanilin 354. 394. 414.
 — sulfosäure 484.
 — sulfosäureester 267.
 Rückflusskühler 23.
- Salicylphenol 325.
 — schwefelsaures Kalium 264.
 Salol 264. 281. 489.
 Salpetersäure, Befreiung von salpetriger 328.
 — Eliminierung der 343. 398. 400.
 — für Krystallisation 60.
 — Monohydratische 335.
 — Nitrierung 326.
 — Oxydation 397.
 — Verseifung 492.
 — Spezifisches Gewicht der 327.
 Salpetrige Säure 248. 395.
 Salze, Analyse der 232.
 — — explosiver 245.
 — Bestimmung des Wassergehalts 223.
 — — der Löslichkeit 223.
 — Veraschung 246.
 Salzsäure 60. 61.
 — für Chlorierung 169.
 — Darstellung 169.
 — Esterdarstellung 256.
 — Kondensation 307.
- Sandbäder 12.
 Sandmeyersche Reaktion 159. 191. 209. 347.
 Sauerstoff-Darstellung 400.
 — überträger 402.
 Säureanhydride 259.
 — bromide 153. 158.
 — chloride 177. 190. 194. 195. 197. 268.
 — fluoride 217.

- Säurejodide 214.
Schmelzpunktsbestimmung 117.
Schwefel, Nachweis und Bestimmung 513.
— ammonium 439.
— kohlenstoff 1. 60. 283. 369.
Schwefelsäureanhydrid 402.
— für Estergewinnung 259.
— Kondensation 312.
— Krystallisation 60. 61.
— Monohydratische 470.
— Oxydation 403.
— Rauchende 471.
— Sulfonierung 466.
— Verseifung 491.
Schweflige Säure 54. 442.
Schwefligsaure Alkalien 479.
Siedepunkt, Korrektur des 17.
— kleiner Flüssigkeitsmengen 42.
Siederöhren 21.
— verzug 15.
Silber, Abscheidung von 417.
— acetat 404.
— chlorid 172.
— nitrat 405.
— nitrit 248. 349.
— oxyd 405.
— salze 242.
Solveol 82.
Stickstoff-Darstellung 99.
— Bestimmung nach Dumas 504.
— — Kjeldahl 504.
— Nachweis 501.
Stoßen siedender Flüssigkeiten 15.
Styrol 325.
Sublimation 121.
— im luftverdünnten Raum 125.
Succinylchlorid 177.
Succinylbernsteinsäure 435.
Sulfaminbenzoesäure 378.
Sulfanilsaures Ammon aus Nitrobenzol 480.
Sulfobenzoesäure 472.
— bernsteinsäure 479. 481.
— buttersäure 479.
— cyanbaryum 11.
Sulfoisophtalsäure 472.
— nal 310.
— nieren 466.
— säuren, Krystallisation der 62.
— toluylsäure 473.
Sulfurylchlorid 196.
Sulfuryloxychlorid 197. 475.
Terephtalsäure aus Xylol 281.
Terpentetrabromid 146.
Tetraäthylbenzol 284.
— diamidophenylnitrophenylmethan 305.
Tetraamidodiphenyl 460.
— brombenzol 157.
— — kohlenstoff 149.
— — phtalsäure 164.
— chlorbetorcinol 167.
— — nitrobenzol 175.
— — phtalsäure 164.
— — thiophen 172.
Tetrahydrobenzoesäure 434.
— — chinolinkarbonat 221.
— — diphenyl 431.
— — naphthylphenol 313.
— — terephtalsäure 2.
— jodphtalsäure 164.
— methyldiamidotriphenylmethan 288. 291.
— oxyanthrachinon 404.
— phenyläthylen 312.
Theobromin 266.
Thermometer 18. 19.
— Befestigen der 19.
— Korrektur der 17. 119.
Thionylchlorid 198.
— phosgen 166. 459.
Thioxen 450.
Tierkohle 54.
Tolandijodid 198.
Toluidinsulfosäure 477.
Toluol 1.
— trisulfosäure 477.
— aldehyd 369.
Traubensäureester 258.
Traubenzucker 383. 443.
Triamidbenzol 447.
Tribromaldehyd 147.

- Tribromjodbenzol 211.
— phenol 147.
Trichloranilin 196.
— essigsäure 396.
— hydrochinon 172.
Trijodanilin 212.
— phenol 207.
Trimethylenbromid 157.
— jodid 215.
Trinitroazoxybenzol 340.
— butyltoluol 234.
— diphenylamin 326.
— naphthol 340.
Triphenylmethan 306.
Trocknen fester Körper und
Flüssigkeiten 125.
Tropäolin 229.
- Unterchlorige Säure 187.
Urine, Verarbeitung der 3.
- Valeriansaures Butyl 261.
Veraschen 245.
Verdünnung, Berechnung der
von Säuren 327.
Verdünnungsmittel 8.
Verseifen 484.
- Wasserstoffsuperoxyd 406.
Weinsäureester 258.
Winsingerscher Röhrenaufsatz
22.
Woodsches Metall 95.
Würtzscher Röhrenaufsatz 20.
- Xylol 9.
- Zimmtaldehyd 308.
— säure 297.
Zink für Kondensation 317.
— — Reduktion 444.
Zinkchlorid für Kondensation
318.
— — Trocknen 130.
Zinkoxyd für Kondensation 324.
Zinkpermanganat 408.
Zinkstaub für Kondensation 324.
— — Reduktion 445. 508.
Zinn 176. 452.
— chlorid 408.
— chlorür 458.
Zucker, Partielle Fällung von
55.
— Synthese 293. 302. 435.
448.







